

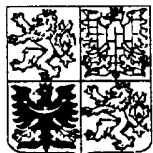
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

283 517

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1669-91**

(22) Přihlášeno: **03. 06. 91**

(30) Právo přednosti:

10. 12. 90 US 90/625245
10. 12. 90 US 90/625238
10. 12. 90 US 90/625171

(40) Zveřejněno: **17. 06. 92**
(Věstník č. 6/92)

(47) Uděleno: **26. 02. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **15. 04. 98**
(Věstník č. 4/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 J 20/02
B 01 J 21/12
B 01 J 21/00
B 01 J 23/00

(73) Majitel patentu:

Mobil Oil Corporation, Fairfax, VA, US;

(72) Původce vynálezu:

Beck Jeffrey Scott, Princenton, NJ, US;
Johnson Ivy Dawn, Medford, NJ, US;
Leonowicz Michael Edward, Medford Lakes,
NJ, US;
Vartuli James Clarke, West Chester, PA, US;
Chu Cynthia Ting-Wah, Princenton
Junction, NJ, US;
Kresge Charles Theodore, West Chester, PA,
US;
Roth Wieslaw Jerzy, Sewell, NJ, US;

(74) Zástupce:

Čermák Karel dr. advokát, Národní 32,
Praha 1, 11000;

(54) Název vynálezu:

**Kompozice pro použití v katalyzátorech
nebo sorpčních materiálech a způsob
přípravy této kompozice**

(57) Anotace:

Kompozice pro použití v katalyzátorech nebo sorpčních materiálech, obsahující anorganické porézní nevstvené krystalické materiály, které po kalcinaci vykazují rentgenogram s alespoň jedním píkem ve vzdálenosti d větší než 1,8 nm, které mají benzenovou absorpční kapacitu větší než 15 g benzenu na 100 g materiálu při tlaku 6,7 kPa a teplotě 25 °C a jejich složení odpovídá obecnému vzorci $M_{n/q}(W_a, X_b, Y_c, Z_d, O_h)$, ve kterém M znamená alespoň jeden iont, zvolený z množiny, zahrnující amonný iont a ionty prvků IA, IIA a VIIA periodického systému prvků, n znamená náboj kompozice s výjimkou M, vyjádřeného jako oxidy, q znamená molární střední valenci M, n/q znamená molární frakci M, W znamená alespoň jeden dvouvalenční prvek z množiny, zahrnující mangan, kobalt, nikl a hořčík, X znamená alespoň jeden třívalenční prvek z množiny, zahrnující

hlíník, bor, chrom, galium a železo, Y znamená alespoň jeden čtyřvalenční prvek z množiny, zahrnující křemík a germanium, Z znamená fosfor, a, b, c a d znamenají molární frakce W, X, Y a Z, h znamená číslo od 1 do 2,5 a Z znamená fosfor. Popsán je 1 způsob přípravy uvedené kompozice.

CZ 283 517 B6

Kompozice pro použití v katalyzátorech nebo sorpčních materiálech a způsob přípravy této kompozice

5 Oblast techniky

Vynález se týká kompozice na bázi porézních syntetických materiálů, vhodné pro použití v katalyzátorech nebo sorpčních materiálech, a způsobu přípravy této kompozice.

10

Dosavadní stav techniky

Porézní anorganické látky nacházejí široké použití jako katalyzátory a separační látky při průmyslových aplikacích. Otevřenost jejich mikrostruktury dovolu-
 15 relativně velké povrchové plochy těchto materiálů a tím zvyšuje jejich sorpčně-katalytické účinky. V současnosti používané porézní materiály mohou být rozděleny do tří širokých kategorií. Základem pro jejich začlenění do těchto kategorií jsou detaily jejich mikrostruktury. Jedná se o kategorie amorfních nebo parakrystalických materiálů, krystalických molekulárních sítí a modifikovaných vrstvených materiálů. Detailní rozdíly v mikrostruktuře těchto materiálů
 20 mají za následek i stejně důležité rozdíly v jejich katalytickém a sorpčním chování, které je obvykle charakterizují. Mezi takové charakteristické vlastnosti patří například povrchová plocha, velikost pórů a jejich variabilita, případná existence jednoznačně definovaných rentgenogramů a vzhled materiálů při pozorování transmisním elektronovým mikroskopem a elektronovou difrakcí.

25

Amorfni a parakrystalické materiály představují důležitou skupinu porézních anorganických látek, které nacházejí již po dobu mnoha let četná použití při různých průmyslových aplikacích. Typické příklady těchto materiálů jsou amorfni silikáty, které jsou běžně používané v katalytic-
 30 kých směsích, a parakrystalické přechodové hlinitany, používané jako pevné kyseliny pro katalýzy v rafineriích.

Výraz "amorfni" je zde používán pro označení materiálů s nevýrazným uspořádáním, přičemž póry materiálů mají velmi širokou distribuci velikosti pórů. Jako alternativní výraz, kterým je
 35 běžně označovat tyto materiály, je "rentgenově idiferentní", protože nedostatečné uspořádání je patrné na rentgenogramu, který je obvykle bez zvláštních znaků. Porozita amorfních materiálů, jako jsou amorfni silikáty, obecně vzniká z dutin mezi jednotlivými částicemi.

Parakrystalické materiály, jako přechodové hlinitany, mají také široké rozmezí velikosti pórů, ale lépe definovaný rentgenogram, který se obvykle skládá z několika širokých píků. Mikrostruktura
 40 těchto materiálů se skládá z tenkých krystalických oblastí kondenzované hlinité fáze a porozity materiálů, daných dutinami mezi těmito oblastmi. (K. Wefers and Chanakya Misra, "Oxides and Hydroxides of Aluminium", Technical Paper No. 19 Revised, Alcoa Research Laboratories, p. 54-59, 1987).

45 Velikost pórů amorfních a parakrystalických materiálů spadá do oblasti, nazývané mesoporézní oblast, pro účely této aplikace je to od 1,3 do 20 nm.

V příkrém kontrastu k těmto strukturálně špatně definovaným materiálům jsou materiály s velmi úzkou distribucí velikosti pórů, která je regulována dokonale opakovanými krystalickými
 50 jednotkami trojdimenzní rámové konstrukce materiálu. Tyto materiály jsou nazývány "molekulárními sítěmi". Jejich nejvýznamnějším příkladem jsou zeolity. Dokonalá mikrostruktura většiny zeolitů se ukazuje na dobře definovaných rentgenogramech, které obvykle obsahují mnoho ostrých maxim a slouží k přesnému určení materiálu. Podobně, rozměry pórů těchto materiálů jsou velmi pravidelné, a to z důvodů dokonale opakované krystalické mikrostruktury.

Veškerá molekulární síta známá k dnešku mají velikost pórů v mikroporézní oblasti, obvykle ohraničenou mezi 0,2 a 2 nm, s převládající velikostí 1,2 nm.

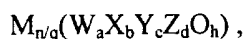
Ve vrstvených materiálech, kde jsou vnitroatomové vazby ve dvou směrech krystalové mřížky podstatně odlišené od třetího směru, vznikají struktury, které obsahují soudržné jednotky podobné plátům. Obvykle vazby mezi atomy uvnitř těchto plátů jsou silně kovalentní, zatímco přilehlé vrstvy jsou drženy pohromadě iontovými nebo van der Waalsovými silami. Tyto druhé síly mohou být běžně neutralizovány relativně jednoduchými chemickými způsoby, přičemž vazby mezi atomy uvnitř vrstvy zůstávají nedotčené a neporušené.

Tímto způsobem lze v určitých vrstvených materiálech přilehlé vrstvy oddělit pomocí bobtnajících prostředků a potom fixovat v takto separované poloze vrstvy vložení sloupků. Tím se dosáhne většího stupně poréznosti materiálu. Například některé jílů mohou být nabobtnány vodou, přičemž vrstvy jílu jsou potom od sebe odděleny molekulami vody. Jiné vrstvené materiály nelze zbobtnat vodou, ale mohou být zbobtnány některými organickými prostředky, jakými jsou aminy a kvartérní amoniové sloučeniny. Příklady těchto nevodných prostředků pro bobtnání jsou popsány v patentu US 4 859 648 a zahrnují vrstvené silikáty, magadily, kenyety, trititanáty a perovskity. Jiný příklad vrstveného materiálu, nebobtnatelného vodou, ale bobtnatelného organickým prostředkem, je porézní titanokovový materiál, popsáný v patentu US 4 831 006.

Rentgenogram vrstvených materiálů může značně kolísat v závislosti na stupni nabobtnání a podpoření rozrušené, jinak obvykle dobře uspořádané vrstvené struktury. Pravidelné uspořádání mikrostruktury v některých sloupkových vrstvených materiálech je tak špatně nedokonale odděleno, že je pozorován pouze jeden pík ve spodní úhlové oblasti rentgenogramu ve vzdálenosti d , odpovídající mezivrstevové repetici ve sloupkovém materiálu. Méně rozdělené materiály mohou vykazovat několik piků v této oblasti, které jsou obecně řády uvedené základní repetice. Rovněž lze někdy pozorovat rentgenové odrazy krystalické struktury uvedených vrstev. Distribuce velikosti pórů ve sloupkových vrstvených materiálech je podstatně užší než u amorfních nebo parakrystalických materiálech, ale širší než u materiálů s krystalickou strukturou. Vrstvené materiály často přijímají plátovou morfologii, odrážející nerovnost vazeb, existujících v úrovni atomů. Takové morfologické vlastnosti mohou být zviditelněny transmisí elektronovou mikroskopií.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je kompozice pro použití v katalyzátorech nebo sorpčních materiálech, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje anorganické porézní nevrstvené krystalické materiály, které po kalcinaci vykazují rentgenogram s alespoň jedním píkem ve vzdálenosti d větší než 1,8 nm, které mají benzenovou absorpční kapacitu větší než 15 g benzenu na 100 g materiálu při tlaku 6,7 kPa a teplotě 25 °C a jejichž složení odpovídá obecnému vzorci



ve kterém

M znamená alespoň jeden iont, zvolený z množiny, zahrnující amonný iont a ionty prvků skupiny IA, IIA a VIIA periodického systému prvků,

n znamená náboj kompozice s výjimkou M, vyjádřeného jako oxidy,

q znamená molární střední valenci M,

- n/q znamená molární frakci M,
- W znamená alespoň jeden dvouvalenční prvek z množiny, zahrnující mangan, kobalt, nikl a hořčík,
- 5 X znamená alespoň jeden třívalenční prvek z množiny, zahrnující hliník, bor, chrom, galium a železo.
- Y znamená alespoň jeden čtyřvalenční prvek z množiny, zahrnující křemík a germanium,
- 10 Z znamená fosfor,
- a,b,c, a d znamenají molární frakce W, X, Y a Z,
- 15 h znamená číslo od 1 do 2,5 a
(a+b+c+d) je rovno 1.
- Kompozice výhodně obsahuje anorganické porézní materiály, mající hexagonální uspořádání pórů stejné velikosti s průměrem nejméně 1,3 nm a vykazující po kalcinaci hexagonální difrakční elektronový diagram s hodnotou d_{100} větší než 1,8 nm.
- 20 Výhodně má krystalický materiál po kalcinaci rentgenogram s alespoň jedním píkem, jehož vzdálenost d odpovídá hodnotě d_{100} elektronového difrakčního diagramu.
- 25 Výhodně má krystalický materiál po kalcinaci rentgenogram se dvěma píky v polohách vzdálenosti d větší než 1,0 nm, přičemž jeden z těchto píků je v poloze vzdálenosti d větší než 1,8 a žádné píky s relativní intenzitou větší než 20 % intenzity nejsilnějšího píku nejsou v poloze vzdálenosti d menší než 1,0.
- 30 Výhodně materiál nemá žádné píky s relativní intenzitou větší než 10 % intenzity nejsilnějšího píku v poloze vzdálenosti d menší než 1,0 nm.
- Výhodně je součet (a+b+c) větší než d, a h je rovno 2.
- 35 Výhodně v uvedeném obecném vzorci W znamená kobalt, X znamená hliník, Y znamená křemík a Z znamená fosfor.
- Výhodně a a d znamenají nulu a h je rovno dvěma.
- 40 Výhodně X znamená hliník a Y znamená křemík.
- Předmětem vynálezu je rovněž způsob přípravy výše uvedené kompozice, jehož podstata spočívá v tom, že se provede krystalizace při teplotě 25 až 250 °C a po dobu 5 minut až 14 dnů reakční směsi, mající následující složení, vyjádřené molárními poměry oxidů
- 45
- | | |
|---|--------------|
| X_2O_3/YO_2 | až 0,5 |
| $X_2O_3/(YO_2+Z_2O_5)$ | 0,1 až 100 |
| $X_2O_3/(YO_2+WO+Z_2O_5)$ | 0,1 až 100 |
| rozpuštědlo/($YO_2+WO+Z_2O_5+X_2O_3$) | 1 až 100 |
| 50 OH/YO_2 | až 10 |
| $(M_{2/e}O+R_{2/f}O)/(YO_2+WO+Z_2O_5+X_2O_3)$ | 0,01 až 20 |
| $M_{2/e}O(YO_2+WO+Z_2O_5+X_2O_3)$ | až 10 |
| $R_{2/f}O/(YO_2+WO+Z_2O_5+X_2O_3)$ | 0,01 až 2,0, |

kde e a f znamenají střední valence M a R, rozpouštědlo znamená alkohol nebo diol s 1 až 6 uhlíkovými atomy nebo vodu a R znamená organické řídící činidlo obecného vzorce $R_1R_2R_3R_4Q^+$,

- 5 ve kterém Q znamená dusík nebo fosfor a nejméně jeden z R_1 , R_2 , R_3 a R_4 znamená arylovou nebo alkylovou skupinu, obsahující 6 až 36 uhlíkových atomů, a každý ze zbývajících R_1 , R_2 , R_3 a R_4 je zvolen z množiny, zahrnující atom vodíku a alkylovou skupinu, obsahující 1 až 5 uhlíkových atomů.

- 10 Výhodně se jako reakční směs, jejíž krystalizace má být provedena, použije směs následujícího složení

X_2O_3/YO_2	0,001 až 0,5
$X_2O_3/(YO_2+Z_2O_5)$	0,1 až 20
$X_2O_3/(YO_2+WO+Z_2O_5)$	0,1 až 20
15 rozpouštědlo/ $(YO_2+WO+Z_2O_5+X_2O_3)$	až 5
OH/YO_2	až 5
$(M_{2/e}O+R_{2/f}O)/(YO_2+WO+Z_2O_5+X_2O_3)$	0,05 až 5
$M_{2/e}O/(YO_2+WO+Z_2O_5+X_2O_3)$	až 5
$R_{2/f}O/(YO_2+WO+Z_2O_5+X_2O_3)$	0,03 až 1,0.

- 20 Organické řídící činidlo je výhodně zvoleno z množiny, zahrnující cetyltrimethylamoniovou, cetyltrimethylfosfoniovou, okta-decyltrimethylfosfoniovou, benzyltrimethylamoniovou, cetylpyridiniovou, myristyltrimethylamoniovou, decyltrimethylamoniovou, dodecyltrimethylamoniovou a dimethyldidodecylamoniovou sloučeninu.

- 25 Výhodně R zahrnuje dodatečné organické řídící činidlo, které má stejný vzorec, jako prvně uvedené řídící činidlo, přičemž však každý z R_1 , R_2 , R_3 a R_4 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu, obsahující 1 až 5 uhlíkových atomů.

- 30 Výhodně je dodatečné organické řídící činidlo zvoleno z množiny, zahrnující tetramethylamoniovou, tetraethylamoniovou, tetrapropylamoniovou a tetrabutylamoniovou sloučeninu.

- 35 Výhodně R zahrnuje pomocnou organickou látku, zvolenou z množiny, zahrnující aromatické uhlovodíky a aminy, obsahující 5 až 20 uhlíkových atomů, a jejich halogenem a alkylovou skupinou, obsahující 1 až 14 uhlíkových atomů, substituované deriváty, cyklické a polycyklické alifatické uhlovodíky a aminy, obsahující 5 až 20 uhlíkových atomů, a jejich halogenem a alkylovou skupinou s 1 až 14 uhlíkovými atomy substituované deriváty, a přímé nebo rozvětvené alifatické uhlovodíky a aminy, obsahující 3 až 16 uhlíkových atomů, a jejich halogenem substituované deriváty.

- 40 Výhodně je pomocnou organickou látkou p-xylen, trimethylbenzen, triethylbenzen nebo triisopropylbenzen.

- Výhodně je molární poměr pomocná organická látka/ YO_2 roven 0,05 až 20.

- 45 Výhodně je molární poměr pomocná organická látka/organické řídící činidlo nebo činidla roven 0,02 až 100.

- 50 Výhodně se krystalizace provádí při teplotě 50 až 175 °C při pH 9 až 14 a po dobu 5 až 300 hodin.

Doporučená metoda pro určení velikosti pórů používá argonovou fyzikální sorpci, která je známou technikou a je detailně popsána v příkladech 21 (a) a 21 (b). Při této metodě je měřeno množství argonu, absorbovaného ve vzorku při konstantní teplotě a různém relativním tlaku nad

vzorkem, a výsledky jsou použity pro graf adsorpčních izoterm. Bod na izotermně, odpovídající prudké změně gradientu, indikuje zaplnění pórů a může být použit pro stanovení velikosti pórů při známých matematických vztazích, popsanych v příkladu 21.

- 5 Krystalický (tím se zde míní materiál, který má dostatečné uspořádání po kalcinaci, které je schopné poskytnout difrakční graf s nejméně jedním píkem, například při rentgenové, elektronové nebo neutronové difrakci) materiál podle vynálezu může být charakterizován jeho dříve neznámou strukturou, včetně extrémně široké oblasti pórů a vysoké sorpční kapacity. Obecně je materiál podle vynálezu mesoporézní, čímž je míněno, že materiál má jednotné póry o průměru v rozmezí oblasti 1,3 až 20 nm. Výhodnější je, že materiál podle vynálezu má jednotné póry o průměru v rozmezí 1,8 až 10 nm. Z tohoto pohledu je velikost pórů uvažována jako maximální průřez póru.

- 15 Materiál předkládaného vynálezu může být rozlišen od ostatních porézních anorganických látek pravidelností jeho široce otevřených pórů, jejichž velikost si je více podobná než u amorfních nebo parakrystalických materiálů, ale jejichž pravidelné uspořádání a jednotnost velikosti (distribuce velikosti pórů uvnitř jedné fáze je například $\pm 25\%$, obvykle $\pm 15\%$ nebo méně z průměrná velikosti pórů této fáze) se více podobá materiálům s krystalickou rámovou konstrukcí, jako třeba zeolitům.

- 20 V preferovaném uspořádání porozita krystalických materiálů tohoto vynálezu je dána obecně hexagonálním uspořádáním s otevřenými kanály, vlastnosti tak mohou být snadno porovnány elektronovou difrakcí a transmisí elektronovou mikroskopií. Zejména transmisí elektronový mikrograf správně orientovaných vzorků z materiálu ukazuje hexagonální uspořádání širokých kanálů a odpovídající elektronový difrakční diagram ukazuje přibližně hexagonální uspořádání z difrakčních maxim. Vzdálenost d_{100} na elektronovém difrakčním diagramu je vzdálenost mezi přílehlými body na hk 0 projekci hexagonální mřížky a vztahuje se k opakované vzdálenosti a_0 mezi kanály, pozorovanými na elektronovém mikrografu pomocí vzorce $d_{100} = a_0 \sqrt{3}/2$. Tato d_{100} vzdálenost, pozorovaná na elektronovém difrakčním diagramu, koresponduje s d-vzdáleností na dolním úhlovém píku rentgenogramu tohoto materiálu. Maximálně uspořádaná příprava materiálů umožňuje získat až 20 - 40 různých bodů, pozorovatelných na elektronovém difrakčním diagramu. Tyto diagramy mohou být indexovány s hexagonální hk 0 podmnožinou z jediné reflexe 100, 110, 200, 210 atd., a jejich symetricky spojených reflexí.

- 35 V tomto ohledu je nutno chápat, že odvolání na hexagonální uspořádání kanálů je myšleno tak, že obsahuje nejen matematicky dokonalou hexagonální symetrii, ale také uspořádání, ve kterém většina kanálů materiálu je obklopena šesti nejbližšími sousedními kanály v podstatě ve stejné vzdálenosti. Chyby a nepřesnosti způsobuje významný počet kanálů, porušujících toto kritérium v různých stupních. Vzorky, které vykazují asi tak $\pm 25\%$ náhodných odchylek od průměrné opakující se vzdálenosti mezi přílehlými kanály, pořád ještě umožňují představu o přítomnosti ultra porézního materiálu.

- 45 Správná příprava materiálu, navrženého vynálezcem, dává hexagonální rentgenogram s malými rozdíly maxim v extrémně malém úhlu. Rentgenogram však není vždy dostatečný indikátor přítomnosti tohoto materiálu, třebaže stupně pravidelnosti v mikrostruktuře a stupeň opakování struktury mezi jednotlivými částicemi ovlivňuje počet píků, které jsou pozorovány.

- Ovšem příprava materiálu s pouze jedním významným píkem o úzkém úhlu rentgenogramu obsahuje podstatné množství materiálu tohoto vynálezu.

- 50 V kalcinované formě krystalický materiál, který je předmětem vynálezu, může být dále charakterizován rentgenogramem s nejméně jedním píkem na pozici větší než 1,8 nm d-vzdá-

nosti (4.909 stupňů dvě theta pro Cu K-alfa radiace), která koresponduje s d_{100} hodnotou elektronového difrakčního diagramu tohoto materiálu.

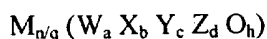
Mnohem výhodněji je kalcinovaný krystalický materiál, který je předmětem tohoto vynálezu, charakterizován rentgenogramem s nejméně dvěma píky na pozici větší než 1 nm d-vzdálenosti (8.842 stupňů dvě-théta z Cu K-alfa radiace), nejméně jeden z nich je na pozici větší než 1.8 nm d-vzdálenosti a bez piků na pozici menší než 1 nm d-vzdálenosti s relativní intenzitou větší než 20 % z nejsilnějšího píku. Ještě přesněji, rentgenogram kalcinovaného materiálu, který je předmětem tohoto vynálezu, nemá píky na pozici menší než 1 nm d-vzdálenosti s relativní intenzitou větší než 10 % z nejsilnějšího píku. V preferovaném hexagonálním uspořádání nejméně jeden pík v rentgenogramu bude mít d-vzdálenost, odpovídající hodnotě d_{100} na elektronovém difrakčním diagramu tohoto materiálu.

Data rentgenové difrakce, uváděná na tomto místě byla získána na automatickém difrakčním systému Scintag PAD X, využívajícím théta-théta geometrie. Cu K-alfa radiace a energetický rozptylový detektor rentgenového záření. Užití tohoto detektoru odstraňuje potřebu dopadu nebo ohybu paprsku. Oba dopadající a ohybové rentgenové paprsky kolimují dvojitou šterbinou dopadajícího a ohybového kolimačního systému. Velikosti použité šterbiny rentgenová trubice byly 0,5, 1,0, 0,3 a 0,2 nm. Různá systémy šterbiny mohou dávat různé intenzity piků. Materiály, která jsou předmětem tohoto předkládaného vynálezu, která mají největší velikosti pórů, mohou vyžadovat mnohem vyšší kolimační dopadající rentgenové paprsky, aby byly analyzovány malá úhly píku z vysílaného dopadajícího rentgenového paprsku.

Difrakční data byla zaznamenána krokovým snímáním 0,04 stupňů z dvě-théta, kde théta je Bragg úhel, a odečítací čas každého kroku byl 10 sekund. Interplanární vzdálenost, d 's, byla počítána v nm a relativní intenzita čar, I/I_0 , kde I_0 je jedna setina intenzity nejsilnější čáry nad pozadím, byla odvozena použitím profilového tvarového programu. Intenzity v Lorenzových a polarizačních efektech byly nepřesné. Relativní intenzity jsou dány hodnotami v symbolech vs = velmi silná (75 - 100), s = silná (50 - 74), m = střední (25 - 49), aw = slabá (0 - 24). Mělo by být zřejmé, že difrakční data, zaznamenaná jako jednotlivé čáry, mohou sestávat z mnoha vzájemně se překrývajících čar, které se za určitých podmínek, jako velmi silné experimentální rozpuštění nebo krystalografické změny, mohou jevit jako rozmazané nebo částečně rozmazané čáry. Lze říci, že krystalografické změny mohou zahrnovat menší změny v jednotkách buňkových parametrů a/nebo změny v krystalové symetrii bez podstatné změny ve struktuře. Tyto malé změny, zahrnující změny relativních intenzit, mohou být následkem diferencí v obsahu kationtu, rámové konstrukce, povahy a stupně plnění pórů, termální a/nebo hydrotermální historie, variacemi v tvaru a šířce piků, danou velikostí a tvarem částic, strukturální neuspořádaností nebo dalšími jinými faktory, které jsou známy všem těm, kteří mají dobré zkušenosti a znalosti v práci s rentgenovou difrakcí.

Materiál, který je předmětem vynálezu, vykazuje rovnovážnou benzenovou adsorpční kapacitu větší než 15 gramů benzenu na 100 gramů krystalu při tlaku 6.7 kPa (50 torr) a teplotě 25 °C. Rovnovážná benzenová adsorpční kapacita musí být ovšem měřena na vzorku, který nevykazuje žádnou blokádu pórů, danou náhodnou kontaminací vzorku. Tak například voda může být odstraněna různými dehydratačními technologiemi, jako je třeba termická úprava, zatímco anorganické amorfny materiály, jako třeba silikát, a organické mohou být odstraněny pomocí kyseliny nebo zásady nebo dalšími jinými chemickými činidly a/nebo fyzikálními metodami (například jako je kalcinace) tak, že narušený materiál je odstraněn, a to bez rušivého vlivu na materiál, který je předmětem tohoto vynálezu.

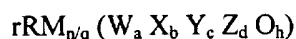
Obecně má krystalický materiál, který je předmětem tohoto vynálezu, následující složení:



kde W je divalenční prvek, jako třeba divalenční prvek první řady přechodových kovů, jako je mangan, kobalt, nikl, železo a/nebo hořčík, přednostně kobalt; X je trivalenční prvek, jako třeba hliník, bór, chróm, železo a/nebo galium, přednostně hliník; Y je tetravalenční prvek, jako třeba křemík a/nebo germanium, přednostně křemík; Z je pentavalenční prvek, jako třeba fosfor; M je jeden nebo více iontů, jako například amoniak, ionty skupin I A; II A a VII B, obvykle ionty vodíku, sodíku a/nebo fluoridu; n je náboj kompozice, s výjimkou M, vyjádřeného jako oxid; q je vážený molární průměr valencí M; n/q je počet molů nebo molárních zlomků z M; a, b, c, d jsou molární zlomky z W, X, Y a Z; h je číslo od 1 do 2,5; a (a + b + c + d) = 1.

Přednostně má výše uvedený krystalický materiál následující charakteristiku - (a + b + c) je větší než d a h = 2. Mnohem lepší je, když h = 2, a = 0 a d = 0.

V as-syntetizované formě, materiál, který je předmětem tohoto vynálezu, v bezvodé bázi, má složení, které lze empiricky vyjádřit následovně:



kde R je celková organická hmota, použitá pro asistenci v syntéze materiálu a není zahrnuta v M jako ion, a r je koeficient pro R, t.j. počet molů nebo molárních zlomků z R.

M a R komponenty jsou spojeny s materiálem jako výsledek jejich přítomnosti během krystalizace a lze je snadno odstranit, nebo popřípadě M nahradit metodami následné krystalizace, které jsou dále mnohem podrobněji popsány. Například původní M, t.j. sodíkový nebo chloridový ion z as-syntetizovaného materiálu může být nahrazen jinými ionty iontovou výměnou. Preferovaná náhrada iontů zahrnuje kovové ionty, vodíkové ionty, vodíková prekurzory, jako amonium, ionty a jejich směsi. Částečnou přednost mají ionty, které upravují katalytickou aktivitu pro reakce některých uhlovodíkových konverzí. Mezi ně jsou zahrnuty vodík, kovy vzácných zemin a kovy skupin I A (například draslík), II A (například vápník), II B (například zinek), III B (například indium), IV B (například cín) a VII B (například fluor) z periodické tabulky prvků (Sargent - Welch Scientific Co. Cat. No. S - 18 806, 1979), a jejich směsí.

Materiál, který má složení dle výše uvedeného vzorce, může být připraven z reakční směsi, která má složení v hodnotách molárních poměrů oxidů uvnitř následujícího rozmezí:

Reaktanty	Možné	Preferované
X_2O_3/YO_2	0 - 0,5	0,001 - 0,5
$X_2O_3/(YO_2 + Z_2O_5)$	0,1 - 100	0,1 - 20
$X_2O_3/(YO_2 + WO + Z_2O_5)$	0,1 - 100	0,1 - 20
Solvent /		
$(YO_2 + WO + Z_2O_5 + Y_2O_3)$	1 - 1500	5 - 1000
OH^-/YO_2	0 - 10	0 - 5
$(M_{2/e}O + R_{2/f}O) /$ $(YO_2 + WO + Z_2O_5 + X_2O_3)$	0,01 - 20	0,05 - 5

- $M_{2/e}O /$
 $(YO_2 + WO + Z_2O_5 + X_2O_3)$ 0 - 10 0 - 5
- $R_{2/f}O /$
 5 $(YO_2 + WO + Z_2O_5 + X_2O_3)$ 0,01 - 2,0 0,03 - 1,0
- 10 kde e a f jsou vážené průměry valencí M a R, kde Solvent jsou alkoholy nebo dioly C_1 až C_6 , nebo lépe voda, a kde R zahrnuje přímé organické činidlo, mající vzorec $R_1R_2R_3R_4Q^+$, kde Q je dusík nebo fosfor a nejméně jeden R_1, R_2, R_3, R_4 je aryl nebo alkylová skupina, mající 6 až 36 uhlíkových atomů, například – C_6H_{13} ; – $C_{10}H_{21}$; – $C_{16}H_{33}$; – $C_{18}H_{37}$, a každý ze zbývajících R_1, R_2, R_3, R_4 je vytvořen z vodíku a alkylové skupiny s 1 až 5 atomy uhlíku. Sloučenina, ze které je odvozen čpavkový nebo fosforový ion, může být například hydroxid, halogen, křemík nebo jejich směs.
- 15 Významná efektivnost výše uvedených činidel v porovnání s ostatními podobnými činidly, známými z přímých syntéz jedné nebo více dalších krystalových struktur, je dána jejich schopností tvořit šablonu pro tvorbu krystalů a růst na požadovaný materiál s ultra širokými póry. Počet příkladů těchto činidel není omezen včetně sloučenin cetyltrimethylamonium, cetyltrimethylphosphonium, octadecyltrimethylphosphonium, benzyltrimethylamonium, cetyl-
- 20 pyridinium, myristyltrimethylamonium a dimethyldidodecylamonium. Přednost je dána, když celková organika, přítomná v reakční směsi, obsahující přímo organické přísady, je ve formě amonných nebo fosfátových iontů výše uvedeného vzorce, ale kde každý R_1, R_2, R_3 a R_4 je vybrán z vodíku a alkylové skupiny s 1 až 5 atomy uhlíku (dvě z alkylových skupin mohou být propojeny do cyklické sloučeniny). Příklady přímých organických přísad zahrnují tetramethyl-
- 25 amonium, tetraethylamonium, tetrapropylamonium, tetrabutylamonium a pyrrolidinium. Molární poměr mezi prvně zmíněnými organickými činidly a pomocnými organickými přísadami může být v oblasti 100/1 až 0,01/1. Pokud jsou pomocné organické přísady přítomny, požadovaný molární poměr $R_{2/f}O / (YO_2 + WO + Z_2O_5 + X_2O_3)$ v reakční směsi je 0,1 až 2,0, lépe 0,12 - 1,0.
- 30 Kromě toho, aby se rozlišily velikosti pórů výsledného krystalického materiálu, celková organika R v reakční směsi může obsahovat pomocnou organiku jako dodatek k přímým organickým činidlům, popsaným výše. Tato pomocná organická činidla jsou vybrána z (1) aromatických uhlovodíků a aminů, majících pět až dvacet uhlíkových atomů a jejich halogenových a $C_1 - C_{14}$ alkylových substituovaných derivátů, (2) cyklických a polycyklických alifatických uhlovodíků
- 35 a aminů s pěti až dvaceti uhlíkovými atomy a jejich halogenových a $C_1 - C_{14}$ alkylových substituovaných derivátů a (3) přímých nebo větvených řetězců alifatických uhlovodíků a aminů, majících tři až šestnáct uhlíkových atomů, a jejich substitučních halogenových derivátů.
- 40 Ve výše zmíněných pomocných organických látkách jsou přednostně jako halogenové substituenty bromidy. $C_1 - C_{14}$ alkylové substituenty mohou být lineární nebo větvené alifatické řetězce, jako například metyl, etyl, propyl, isopropyl, butyl, pentyl a jejich kombinace. Příklady těchto pomocných organických látek zahrnují například p-xylen, trimetylbenzen, trietylbenzen a triisopropylbenzen.
- 45 Při zahrnutí pomocných organických látek do reakční směsi bude molární poměr pomocná organika / YO_2 mezi 0,05 až 20, přednostně mezi 0,1 až 10. Molární poměr pomocná organika / přímá organická činidla (o) bude mezi 0,02 až 100, přednostně mezi 0,05 až 35.
- 50 Pokud je použit zdroj z křemíku v metodě syntézy, je dána přednost použití alespoň části organického silikátu, například kvarterní amonium silikát. Neomezené množství příkladů zahrnuje například tetramethylamonium silikát a tetraethylortosilikát.
- Neomezené množství příkladů různých kombinací W, X, Y a Z, uvažované pro výše uvedené reakční směsi, zahrnují:

	W	X	Y	Z
	-	Al	Si	-
5	-	Al	-	P
	-	Al	Si	P
	Co	Al	-	P
	Co	Al	Si	P
	-	-	Si	-
10	včetně kombinací, kde W může být Mg nebo nějaký prvek, vybraný z první skupiny přechodových divalenních kovů, například mangan, kobalt a nikl; X může být bór, galium nebo železo; a Y může být germanium.			
15	Pro produkci krystalického materiálu, který je předmětem tohoto vynálezu, výše popsaná reakční směs je udržována při teplotě mezi 25 až 250 °C, přednost je dána teplotě mezi 50 až 175 °C. Doporučená hodnota pH je mezi 9 až 14, po dobu krystalizace obecně 5 minut až 14 dní s tím, že přednost má doba jedna až třista hodin.			
20	Pokud je krystalický materiál z tohoto vynálezu křemičitan hlinitý, metoda syntézy zahrnuje obvykle následující kroky:			
25	(1) Směs přímého organického činidla s rozpouštědlem nebo směsí rozpouštědel taková, že molární poměr rozpouštědel / $R_{2f}O$ je v rozmezí 50 až 800, přednostně 50 až 500. Tato směs vytváří "primární šablonu" pro metodu syntézy.			
	(2) K primární směsi z bodu (1) je přidán křemík a hliník tak, aby poměr $R_{2f}O/(SiO_2 + Al_2O_3)$ byl v rozmezí hodnot 0,01 až 2,0.			
30	(3) Směs, která vznikne postupem dle bodu (2), je míchána při teplotě mezi 20 až 40 °C po dobu mezi 10 minutami až 24 hodinami.			
	(4) Směs necháme stát buď míchanou nebo nemíchanou při teplotě v rozmezí 20 až 50 °C po dobu mezi 10 minutami až 24 hodinami.			
35	(5) Krystalizace produktu z bodu (4) probíhá při teplotě 50 až 150 °C po dobu 1 až 72 hodin.			
40	Pokud se má směs použít jako komponenta pro sorpční nebo katalytický materiál, musí být kompozice, která je předmětem tohoto vynálezu, podrobena úpravě, při které dojde k odstranění části nebo všech organických substancí. Prezentovaná kompozice může být také použita jako katalytická komponenta v těsné kombinaci s hydrogenačními komponentami, jako je wolfram, vanad, molybden, rhenium, nikl, kobalt, chrom, mangan nebo ušlechtilý kov, jako je platina nebo palladium, nebo jejich směsi, kde je splněna hydrogenační a dehydrogenační funkce. Taková komponenta může být procesem společné krystalizace změněna na kompozici, rozšířenou			
45	o prvky III B skupiny, jako například hliník, který je ve struktuře impregnovaný uvnitř, nebo s ní těsně fyzikálně spojen. Takováto komponenta může být impregnována do nebo na to, například jako v případě platiny, úpravou silikátu roztokem, obsahujícím iont platiny. Vhodné sloučeniny platiny pro tyto účely zahrnují chloroplatinovou kyselinu, chlorid platnatý a různé komponenty, obsahující platinoaminové komplexy.			
50	Výše zmíněný krystalický materiál, zejména jeho metalické, hydrogenové nebo amonné formy mohou být úspěšně přeměněny na jiné formy termickou úpravou (kalcinací). Tato termická úprava je obecně prováděna při teplotě mezi 400 - 750 °C po dobu nejméně jedné minuty			

a obecně ne déle než dvacet hodin, přednostně mezi 1 až 10 hodinami. Přestože tlak nižší než atmosférický může být využit pro termickou úpravu, atmosférický tlak může být požadován z důvodu výhodnosti pro vzduch, dusík a amoniak. Termicky upravené produkty jsou obzvláště výhodné při katalýze určitých reakcí uhlovodíkových konverzí.

5

Krystalický materiál, který je předmětem vynálezu, pokud má být použit buď jako adsorbent, nebo jako katalyzátor při konverzních procesech organických sloučenin, by měl být dehydratován, alespoň částečně. Dehydrataci je možno provést ohřevem při teplotě v rozmezí 200 až 595 °C v atmosféře vzduchové, dusíkové atd., a při atmosférickém, nižším nebo vyšším tlaku po dobu v rozmezí 30 minut až 48 hodin. Dehydrataci je možno také provádět při pokojové teplotě, ovšem pouze při umístění ve vakuu, a je nutný delší čas pro dosažení dostatečného stupně dehydratace.

Předkládaná kompozice je použitelná jako katalytická komponenta pro katalýzu konverze organických sloučenin, například oxidů a uhlovodíků při reakcích, katalyzovaných kyselinou. Velikost pórů je taková, že je minimalizována prostorová selektivita s ohledem na změnu stavu druhu při reakcích, jako je krakování. (viz Chen et al. , "Shape Selective Catalysis in Industrial Applications", 36 CHEMICAL INDUSTRIES, pgs. 41 - 61 (1989). Difuzní ohraničení je rovněž minimalizováno následkem velkých pórů v materiálu. Z těchto důvodů předkládaná kompozice je speciálně vhodná pro katalyzované reakce, které probíhají za přítomnosti kyselých míst na povrchu katalyzátoru a které zahrnují reaktanty, produkty nebo přechodové stavy, které mají velkou velikost molekul, příliš velkou na to, aby podobné reakce proběhly s běžnými pevnými katalyzátory s velkou velikostí pórů, například zeolity s velkými póry, jako jsou zeolity X, Y, L, ZSM - 4, ZSM - 18 a ZSM - 20.

25

Předkládané katalytické kompozice jsou zejména výhodné pro konverze organických sloučenin s velkými molekulami, jako vyšší aromatické uhlovodíky, substituované nebo nesubstituované polycyklickými aromatickými komponenty, nebo objemné naftenické sloučeniny nebo vysoce substituované sloučeniny s objemnými sférickými konfiguracemi, například s velikostí molekuly od 1,3 nm výše. Předložená katalytická kompozice je zejména účinná pro reakce, při kterých dochází k redukci molekulové váhy výchozí látky, jako je krakování nebo hydrokrakování. Krakování může být prováděno při teplotách 200 až 800 °C, tlaku od atmosférického do 100 psig (100 - 800 kPa) po dobu od 0,1 sekundy do 60 minut. Hydrokraking může být prováděn při teplotách od 150 do 550 °C, tlaku 100 - 300 psig (800 až 20 800 kPa) a váženou hodinovou prostorovou rychlostí od 0,1 do 100 s při molárním poměru vodík / uhlovodík od 0,1 do 100.

35

Předložená katalytická kompozice je zejména vhodná pro reakce, kterých se účastní výchozí látky s vysokou molekulovou váhou, vysokým bodem varu, nebo nedestilovatelné, zejména destilační zbytky, to znamená výchozí látky, které jsou v podstatě nedestilovatelné, nebo mají počáteční bod varu (5 % bod) vyšší než 1 050 °F (565 °C). Zbytky výchozích látek, které se mají použít s předkládanou katalytickou kompozicí, zahrnují násady s API hmotnostmi pod asi 20, obvykle pod 15 a typicky mezi 5 až 10 s Conradsen Carbon Contents (CCR) od nejméně 1 % hmotnostních, běžněji nejméně 5 % nebo více, například 5 - 10 %. V některých zbytkových frakcích může být CCR dvacet hmotnostních procent, nebo dokonce vyšší.

45

Obsah aromátů v těchto násadách bude odpovídajícím způsobem vyšší, než může být u heteroatomů, jako síra nebo dusík a kovy. Obsah aromátů u těchto látek bývá obvykle nejméně 50 % hmotnostních, běžně mnohem více, a to mezi 70 - 80 hmotnostními procenty s principiální rovnováhou naftenů a heterocyklů. Typická rafinerie tohoto typu zahrnuje zbytky z atmosférických a vakuových věží, asfalty, aromatické extrakty z procesu extrakce rozpouštědel, například furalové nebo fenolové extrakce, odasfaltované oleje, slopové oleje a zbytkové frakce z různých procesů, jako je produkce maradel, koksování a podobně. Frakce s vysokým bodem varu, se kterými má být předkládaná kompozice používána, zahrnují plynové oleje, jako jsou atmosférický plynový olej; vakuový plynový olej; cyklický olej; zejména těžký cyklický olej;

50

odasfaltovaný olej; extrakční solventy; těžký plynový olej, jako např. varákový těžký plynový olej. Předkládaný katalytický materiál může být využíván i pro látky neropného původu, například syntetické oleje, produkované při zkapalňování uhlí, Fischer-Tropsch vosky a těžké frakce a jiné podobné materiály.

5

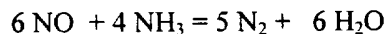
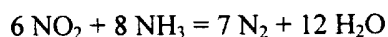
Katalytická kompozice, která je předmětem tohoto vynálezu, může být také používána pro selektivní přeměny anorganických sloučenin, jako jsou oxidy dusíku ve směsi plynů, obsahující oxidy dusíku (NO_x), například průmyslové odpyny a plyny, vznikající při oxidační regeneraci katalyzátorů, používaných při zpracování uhlovodíků, zejména při katalytickém krakování.

10 Porézní krystalický materiál může být pro tyto účely používán v matriční nebo nematriční formě, může být vhodně formován do výtlaků, granulí nebo jiných tvarů, dovolujících průchod plynu přes katalyzátor s minimální tlakovou ztrátou. Krystalický materiál je přednostně nebo alespoň částečně ve vodíkové formě, ale může být výhodné, pokud obsahuje minimální množství ušlechtilých kovů jako katalytických komponentů, zejména kovy 5 a 6 periody skupiny VIII A

15 periodické tabulky prvků, speciálně platinu, palladium, ruthenium, rhodium, indium a jejich směsi. Množství ušlechtilých kovů do 1 % hmotnostního je typické pro malé množství, například přednost má obsah 0,1 až 0,5 váhových procent.

Redukce kyslíčků dusíku NO_x je výhodné provádět při průchodu plynu, obsahujícího kyslíčnický dusíku, katalyzátorem při zvýšené teplotě, zejména při 200 °C, obvykle v rozmezí od 200 do 600 °C. Směs plynů může být smíchána s amoniakem pro zvýšení účinku redukce oxidů dusíku a toto předmíchání může být prováděno při teplotě do 200 °C. Množství čpavku, které se míchá se směsí plynů, je obvykle v rozmezí 0,75 - 1,25 stechiometrického množství a kolísá podle poměru různých oxidů dusíku ve směsi, jak ukazují rovnice:

25



30 Krystalický materiál, který je předmětem vynálezu, může být také používán ve směsi plynů, obsahujících kromě oxidů dusíku také další redukční látky, jako je uhlík nebo oxid uhelnatý. Redukce oxidů dusíků tímto způsobem je zejména vhodná při regeneraci katalyzátorů z fluidního katalytického krakování, protože při regeneraci za správných podmínek je produkována požadovaná koncentrace oxidu uhelnatého, který je potom využit pro redukci proporcionální

35 části NO_x v regeneračním plynu za přítomnosti katalyzátoru.

Kompozice z tohoto vynálezu může být rovněž použita jako absorpční nebo separační prostředek ve farmaceutickém průmyslu ve výrobě čistých chemikálií. Například tato kompozice s ultravelkými póry může být použita pro čištění léků, jako inzulin, nebo být použita jako pevné pojídlo pro řízenou dávku léků.

40

Další aplikace použití tohoto materiálu s ultravelkými póry zahrnuje likvidaci odpadů, kde je využita extrémní velikost pórů. Tak může být nejméně jedna komponenta částečně nebo úplně separována ze směsi, která má různé sorpční charakteristiky s ohledem na přítomnost kompozice

45 s ultravelkými póry, a to při kontaktu směsi s touto kompozicí, která selektivně sorbuje jednu komponentu. Příklad zahrnuje směs, obsahující vodu a nejméně jednu uhlovodíkovou sloučeninu, přičemž nejméně jedna uhlovodíková sloučenina je selektivně sorbována. Jiný příklad zahrnuje selektivní sorpci alespoň jedné uhlovodíkové sloučeniny ze směsi, obsahující stejnou nebo alespoň jednu odlišnou sloučeninu.

50

Pokud se použije jako katalyzátor, může být vhodné spojit kompozici z tohoto vynálezu s jiným materiálem, odolávajícím teplotě a dalším podmínkám při procesu organické konverze. Tyto materiály zahrnují aktivní a neaktivní materiály a syntetické nebo přírodní zeolity, a rovněž tak anorganické materiály, jako jsou jíly, křemík a/nebo oxidy kovů, jako třeba hliníku, titanu a/nebo

zirkonia. Posledně jmenované mohou být buď přírodní nebo ve formě gelových sraženin, nebo gely, obsahující směsi křemíku a oxidů železa. Použití materiálu ve spojení s novým krystalem, t.j. kombinace s ním nebo jeho přítomnost při syntéze nového krystalu, který je aktivní, má snahu změnit konverzi a/nebo selektivitu katalýzy určitého organického konverzního procesu. Inaktivní materiály jsou vhodné jako ředící prostředky pro řízené množství konverze daného procesu, a to tak, že produkt lze získat správně a ekonomicky bez použití dalších přípravků a způsobů řízení stupně reakce.

Tyto materiály mohou být vpraveny do přírodně se vyskytujících jíly, jako je bentonit nebo kaolin, aby zlepšily jejich pevnost při použití jako katalyzátoru v provozních podmínkách. Uvedené materiály, to znamená jíly, oxidy atd., mají funkci pojidla pro katalyzátor. Je vhodné užívat katalyzátory s dobrou pevností, protože v komerčním použití je vhodné ochránit katalyzátory před jejich rozmělněním na prášek. Tato jílová pojidla jsou normálně používána pouze pro zlepšení pevnosti katalyzátoru.

Přírodně se vyskytující jíly, které mohou být spojovány s novými krystaly, zahrnují montmorillonity a skupinu kaolinů, která zahrnuje subbentonity a kaoliny, obecně známé jako Dixie, Mc Namee, Georgia a Florida a další, v nichž hlavní minerální složka je kalloysit, kaolinit, dickit, nacrit nebo anauxit. Takovéto jíly mohou být použity v původním stavu, tak jak byly původně vytěženy, nebo po úpravě kalcinací, kyselou úpravou nebo chemicky modifikované.

Kromě výše uvedených materiálů nové krystaly mohou být komponovány s porézními podkladovými materiály, jako je aluminium - silikát, magnezium - silikát, zirkonium - silikát, thorium silikát, berylium silikát, titanium silikát, a rovněž s kvarterními sloučeninami, jako jsou aluminium - thorium silikát, aluminium - zirkonium silikát, aluminium magnezium silikát a magnezium - zirkonium silikát. Může být vhodné připravit alespoň část materiálu v koloidní formě pro usnadnění vytlačování spojovaných složek katalyzátoru.

Relativní proporce konečného rozdělení krystalického materiálu a matice anorganického oxidu široce kolísá, a to s obsahem krystalu v rozmezí 1 až 90 hmotnostních procent, ale běžněji, zvláště když je kompozice připravena ve formě kuliček, v rozmezí 2 až 80 procent hmotnostních. Nyní bude vynález popsán mnohem podrobněji s odkazem na příklady a připojené grafy, ve kterých:

Grafy 1 - 14 jsou rentgenogramy produktů z příkladů 1 - 13, eventuálně 15.

Graf 15 je isothermní diagram fyzikálního sorpčního měření z příkladu 15.

Graf 16 je diagram měření fyzikální sorpce z příkladu 21, který ukazuje velikost pórů různých krystalických materiálů. Graf 17 je elektronový difrakční graf produktu z příkladu 4. Graf 18 je transmisní elektronový mikrogram produktu z příkladu 4.

Graf 19 je transmisní elektronový mikrogram produktu z příkladu 5.

Graf 20 je transmisní elektronový mikrogram produktu z příkladu 18.

Graf 21 je rentgenogram produktu z příkladu 23.

Graf 22 ukazuje efekty vnější organiky na d-vzdálenosti na prvním rentgenovém difrakčním maximu z příkladu 23 - 31.

Graf 23 je diagram velikosti póru proti rentgenovému paprsku d-vrstvy pro produkt příkladů 23, 25, 26, 28, 29 a 31.

Graf 24 je diagram objemu póru proti rentgenovému paprsku d-vzdálenosti pro produkt z příkladů 23, 25, 26, 28, 29 a 31.

Grafy 25 - 28 jsou rentgenové difrakční grafy produktů z příkladů 46 - 49.

V příkladech, kde jsou uvedena sorpční data pro další porovnání sorpční kapacity pro vodu, cyklohexan, benzen a/nebo n-hexan, jsou rovnovážné absorpční hodnoty určeny následovně:

Odvážení vzorek adsorbentu, po kalcinaci při zhruba 540 °C nejméně po dobu jedné hodiny a další úpravě, pokud je nutná, která odstraní všechny znečišťující látky, blokující póry, je ve styku s vhodnými čistými párami adsorbovatelné látky v adsorpční komoře. Ze zvýšené váhy adsorbentu se vypočítá adsorpční kapacita vzorku v hodnotě gramů na 100 gramů adsorbentu na bázi adsorbentu po kalcinaci při zhruba 540 °C. Předložená kompozice vykazuje rovnovážnou adsorpční kapacitu benzenu při 50 Torr (6,7 kPa) a teplotě 25 °C větší než 15 gramů / 100 gramů, přesněji větší než 17,5 gramů / 100 gramů, mnohem přesněji 20 gramů / 100 gramů.

Přednostní způsob měření adsorpční kapacity je kontakt materiálu tohoto vynálezu s čistými párami adsorbované látky v adsorpční koloně, evakuované na méně než 1 mm (133 Pa). Tlak je udržován konstantní (v rozmezí $\pm 0,5$ mm tj. 66 Pa) ovládáním adsorbovaných par manostatem v celém průběhu adsorpční periody. Pokud je použit nový krystal, při poklesu tlaku manostat otevře ventil a umožní vstup adsorbovaných par a znovu nastavení tlaku. Sorpce je ukončena, pokud změna tlaku je tak malá, že neinicinuje činnost manostatu.

Jiný způsob měření benzenové adsorpce je vhodný termogravimetrický analytický systém, jako je počítačem ovládaný 990/951 du Pont TGA systém. Vzorek je dehydrován (odstranění fyzikálně sorbované vody) ohřevem při, například, 350 nebo 500 °C do konstantní hmotnosti v proudícím heliu. Pokud je vzorek v as-syntetizované formě, to znamená, že obsahuje přímé organické látky, je kalcinován při teplotě 540 °C ve vzduchu až do konstantní hmotnosti, místo předtím popsané úpravy při teplotě 350 až 500 °C. Benzenová adsorpční izoterma je měřena při teplotě 25 °C ve směsi proudu helia, nasyceného benzenem, a proudu čistého helia ve správném poměru tak, aby byl dosažen požadovaný parciální tlak benzenu. Hodnota adsorpce při tlaku 50 torr (6,7 kPa) benzenu je brána z diagramu adsorpčních isotherm.

Příklad 1

Sto gramů zásaditého roztoku cetyltrimethylamonia (CTMA), připraveného smísením 29 % hmotnostních roztoků N,N,N-trimethyl-1-hexadecanaminium chloridu s hydroxidem pro halogenové iontoměničové hmoty, bylo smícháno s vodným roztokem tetramethylamonium (TMA) silikátu (10 % silikátu) za stálého míchání. Přidáno bylo dvacet pět gramů HiSil, vysráženého hydratovaného křemičitanu, obsahujícího přibližně 6 % váhových volné vody a přibližně 4,5 % hmotnostních vázané vody z hydratace a majícího přibližnou velikost částic asi 0,02 mikronů. Výsledná směs byla dána do polypropylenové láhve a umístěna přes noc v parním boxu při teplotě 95 °C. Tato směs měla složení v hodnotách mol na mol Al_2O_3 :

2,7	mol Na_2O
392	mol SiO_2
35,7	mol $(\text{CTMA})_2\text{O}$
61,7	mol $(\text{TMA})_2\text{O}$
6 231	mol H_2O

Výsledný pevný produkt byl zfiltrován a vysušen na vzduchu při běžné teplotě. Produkt byl potom kalcinován při teplotě 540 °C po dobu jedné hodiny v dusíkové atmosféře a následně po dobu dalších šesti hodin ve vzduchu.

Kalcinovaný produkt se musí prokázat povrchovou plochou o velikosti 475 m^2/g a má přibližně následující adsorpční kapacitu v gramech na gram:

H ₂ O	8,3
Cyklohexan	22,9
n-Hexan	18,2
Benzen	21,5

5

Rentgenogram tohoto kalcinovaného produktu je znázorněn na grafu č. 1. Na tomto grafu a na grafu následujícím je významné, že deset Angstromových jednotek (1,0 nm) d-vzdálenosti odpovídá 8.842 stupňům 2-theta (Cu K-alfa radiace) a osmnáct Angstromových jednotek (1,8 nm) odpovídá 4.909 stupňům.

10

Produkt z tohoto příkladu může být charakterizován tím, že obsahuje čáru s velmi silnou intenzitou v $3,78 \pm 0,2$ nm d-vzdálenosti a slabé čáry v $2,16 \pm 0,1$ nm a $1,92 \pm 0,1$ nm. Přítomnost ultra velkých pórů materiálu byla demonstrována na transmisním elektronovém mikroskopu (TEM), který dává představu o hexagonálním uspořádání a jednotnosti pórů, a hexagonálním elektronovým difrakčním diagramem s d_{100} hodnotou 3,9 nm.

15

Příklad 2

20

100 gramů vodného roztoku cetyltrimetylamonia hydroxidu, připraveného jako v příkladu 1, bylo smícháno se 100 gramy vodného roztoku tetrametylamonia (TMA) hydroxidu (25 % hmotnostních). Bylo přidáno 25 g HiSil, vysrážený hydratovaný křemík, obsahující 6 % hmotnostních volné a 4,5 % hmotnostních vázané vody. Výsledná směs měla složení v molech na mol Al₂O₃, po ohřátí v autoklávu při 150 °C přes noc:

25

2,7	mol Na ₂ O
291	mol SiO ₂
35,7	mol (CTMA) ₂ O
102	molů (TMA) ₂ O

30

Výsledný pevný produkt byl zfiltrován a usušen na vzduchu při běžné teplotě. Potom byl kalcinován při teplotě 540 °C 1 hodinu v dusíku a 6 hodin ve vzduchu.

35

Kalcinovaný produkt měl povrchovou plochu 993 m²/g a následující rovnovážné adsorpční kapacity v g/g:

40

H ₂ O	7,1
Cyclohexan	47,2
n-Hexan	36,2
Benzen	49,5

Rentgenogram kalcinovaného produktu tohoto příkladu je na grafu 2. Ten zahrnuje velmi silnou čáru na $3,93 \pm 0,2$ nm a slabé čáry na $2,22 \pm 0,1$ a $1,94 \pm 0,1$ nm. TEM ukazuje, že produkt obsahuje materiál s ultravelkými póry.

45

Část produktu byla potom dvě hodiny ve styku s párou při 790 °C (1450 °F). Povrchová plocha vypařeného materiálu byla 440 m²/g, což ukazuje že po vypaření zůstalo asi 45 % hmotnostních.

50

Další část kalcinovaného produktu byla v kontaktu s párou dvě hodiny při 680 °C (1250 °F). Povrchová plocha byla 718 m²/g, což ukazuje, že po vypaření za těchto podmínek zůstává 72 % hmotnostních.

Příklad 3

Byla smíchána voda, cetyltrimetylamonium hydroxid z příkladu 1, síran hlinitý, HiSil a vodný roztok tetrapropylamonium (TPA) bromidu (35 hmotnostních %) a výsledná směs má složení v molech na mol Al_2O_3 :

	0,65	molů	Na_2O
	65	"	SiO_2
10	8,8	"	$(\text{CTMA})_2\text{O}$
	1,22	"	$(\text{TPA})_2\text{O}$
	1336	"	H_2O

Výsledná směs byla umístěna do polypropylenové láhve a dána do parního boxu po dobu 192 hodin při 95 °C. Vzorek byl ochlazen při pokojové teplotě a smíchán s CTMA hydroxidem, připraveným v příkladu 1, a TMA hydroxidem (25 hmotnostních %) s váhovými poměry 3 podíly směsi, 1 díl CTMA hydroxidu a dva díly TMA hydroxidu. Kombinovaná směs byla vložena do polypropylenové láhve a umístěna přes noc v parním boxu při 95 °C. Výsledná směs měla složení v molech na mol Al_2O_3 :

20	0,65	molů	Na_2O
	65	"	SiO_2
	15	"	$(\text{CTMA})_2\text{O}$
	1,22	"	$(\text{TPA})_2\text{O}$
25	35,6	"	$(\text{TMA})_2\text{O}$

Výsledný pevný produkt byl zfiltrován, usušen na vzduchu při normální teplotě a potom kalcinován při 540 °C 1 hodinu v dusíku a 6 hodin ve vzduchu.

Kalcinovaný produkt měl povrchovou plochu 1085 m^2/g a rovnovážné adsorpční kapacity v g/g:

	H_2O	11,5
	Cyklohexan	> 50
	n-Hexan	39,8
35	Benzen	62

Rentgenogram kalcinovaného produktu je na grafu 3. Produkt lze charakterizovat velmi silnou čarou na $3,82 \pm 0,2$ nm d-vzdálenosti a slabými čarami na $2,22 \pm 0,1$ a $1,94 \pm 0,1$ nm. TEM ukazuje, že produkt obsahuje materiál s ultravelkými póry.

40

Příklad 4

200 gramů cetyltrimetylamonia (CTMA) hydroxidu z příkladu 1 bylo smícháno s 2 gramy Catapalaluminia (alfa-aluminium monohydrát 74 % hmotnostních Al) a 100 gramy vodného roztoku tetrametylamonia (TMA) silikátu (10 hmotnostních % Si). Přidáno bylo 25 gramů HiSil, vysráženého hydratovaného křemíku s obsahem 6 % hmotnostních volné a 4,5 % hmotnostních vázané vody a mající velikost částic 0,02 nm. Výsledná směs byla dána do statického autoklávu 48 hodin při 150 °C. Směs měla složení v molech na mol Al_2O_3 :

50

5	0,23	mol	Na ₂ O
	33,2	"	SiO ₂
	6,1	"	(CTMA) ₂ O
	5,2	"	(TMA) ₂ O
	780	"	H ₂ O

Výsledný produkt byl zfiltrován a usušen na vzduchu při normální teplotě. Potom byl kalcinován při 540 °C 1 hodinu v dusíku a 6 hodin ve vzduchu.

10 Kalcinovaný produkt měl povrchovou plochu 1043 m²/g a rovnovážné adsorbční kapacity v g/g:

15	H ₂ O	6,3
	Cyklohexan	> 50
	n-Hexan	49,1
	Benzen	66,7

Rentgenogram kalcinovaného produktu je na grafu 4. Obsahuje velmi silnou čáru na 4,08 ± 0,2 nm d-vzdálenosti a slabé čáry na 2,31 ± 0,1 a 2,01 ± 0,1 nm. TEM ukazuje, že produkt obsahuje materiál s ultravelkými póry (viz příklad 22).

Příklad 5

260 gramů vody bylo smícháno se 77 gramy kyseliny fosforečné (85 % hmotnostních), 46 gramy Catapol alumina (74 % hmotnostních hliníku) a 24 gramy pyrrolidinu (pyr). Směs byla dána do míchaného autoklávu na 6 dnů při teplotě 150 °C. Materiál byl zfiltrován, vyprán a na vzduchu usušen. 50 gramů produktu bylo smícháno s 200 gramy vody a 200 gramy cetyltrimetyl amonium hydroxidu z příkladu 1. Potom bylo přidáno 400 gramů vodného roztoku tetraethylamonium silikátu (10 % hmotnostních Si) k vytvoření sekundární směsi, která byla dána do polypropylenové lahve a umístěna v parním boxu přes noc při 95 °C. První směs měla složení v molech na mol Al₂O₃:

35	1	mol	P ₂ O ₅
	0,51	"	(Pyr) ₂ O
	47,2	"	H ₂ O

Výsledný pevný produkt byl zfiltrován a usušen na vzduchu při normální teplotě. Dále byl kalcinován při 540 °C jednu hodinu v dusíku a 6 hodin ve vzduchu.

40 Kalcinovaný produkt má povrchovou plochu 707 m²/g a rovnovážné adsorbční kapacity v g/g:

45	H ₂ O	33,2
	Cyklohexan	19,7
	n-Hexan	20,1
	Benzen	23,3

Rentgenogram kalcinovaného produktu je na grafu 5. Obsahuje velmi silnou čáru na 2,54 ± 0,15 nm d-vzdálenosti. TEM ukazuje, že produkt obsahuje materiál a ultravelkými póry (viz příklad 22).

Příklad 6

5 Roztok z 1,35 gramu NaAlO_2 (43,5 % hmotnostních Al_2O_3 , 30 % hmotnostních Na_2O) rozpuštěného v 45,2 gramech vody, byl smíchán a 17,3 gramy NaOH , 125,3 gramy koloidního křemíku (40 % hmotnostních Ludox HS-40) a 42,6 gramů vodného roztoku tetraethylamonium (TEA) hydroxidu. Směs byla přes noc míchána a potom umístěna do parního boxu na 7 dní při 95 °C. Po filtraci bylo 151 gramů roztoku smícháno s 31 gramy cetyltrimethylamonium hydroxidu z příkladu 1 a směs dána do parního boxu na 13 dnů při 95 °C. Směs měla relativní molární složení:

10	0,25	mol	Al_2O_3
	10	mol	Na_2O
	36	"	SiO_2
	0,95	"	$(\text{CTMA})_2\text{O}$
	445	"	H_2O

15 Výsledný pevný produkt byl zfiltrován a vyprán vodou a etanolem. Potom byl produkt kalcinován při 540 °C 1 hodinu v dusíku a 6 hodin ve vzduchu.

Kalcinovaný produkt obsahuje 0,14 % Na, 86,5 % SiO_2 , 5,1 % Al_2O_3 (hmotnostních) a vykazuje rovnovážnou benzenovou adsorpční kapacitu 58,6 g/100 g.

20 Rentgenogram kalcinovaného produktu je na grafu 6. Produkt může být charakterizován přítomností velmi silné čáry na $3,14 \pm 0,15$ d-vzdálenosti. TEM ukazuje, že produkt obsahuje materiál s ultravelkými póry.

25 **Příklad 7**

30 Směs 150 gramů cetyltrimethylamonia (CTMA) hydroxidu z příkladu 1 a 21 gramů koloidního křemíku (40 % hmotnostních Ludox HS-40) s počátečním pH 12,64 byla ohřáta v 300 cc autoklávu na 150 °C a míchána 48 hodin 200 ot/min. Směs měla složení:

0,5	mol	$(\text{CTMA})_2\text{O}$
46,5	"	H_2O

35 Výsledný pevný produkt byl zfiltrován, vymyt vodou a potom kalcinován při 540 °C 6 hodin ve vzduchu. Kalcinovaný produkt obsahoval 0,01 % Na, 93,2 % SiO_2 a 0,016 % hmotnostních Al_2O_3 (hmotnostních) a vykazoval povrchovou plochu 992 m²/g s následující rovnovážnou adsorbční kapacitou. (gramy/100 gramů)

40	H_2O	4,6
	Cyklohexan	> 50
	n-Hexan	> 50
	Benzen	62,7

45 Rentgenogram kalcinovaného produktu je na grafu 7. Produkt může být charakterizován čarou s velmi silnou relativní intenzitou $4,36 \pm 0,2$ nm d-vzdálenosti a slabými čarami $2,51 \pm 0,15$ a $2,17 \pm 0,1$ nm. TEM ukazuje, že produkt obsahuje materiál s ultravelkými póry.

50 **Příklad 8**

Hlinitan sodný (4,15 g) byl pomalu přidán do roztoku, obsahujícího 16 gramů myristyl-trimethylamoniumbromidu ($\text{C}_{14}\text{TMABr}$) v 100 gramech vody. Ke směsi pak byl přidán tetrametyl-

amonium silikát (100 g - 10 % hmotnostních SiO_2), HiSil (25 g) a tetrametylamonium hydroxid (14,2 g - 25 % hmotnostních roztok). Směs měla následující relativní molární složení :

	1,9	mol	Al_2O_3
5	3,0	"	Na_2O
	54	"	SiO_2
	2,4	"	$(\text{C}_{14}\text{TMA})_2\text{O}$
	6,1	"	$(\text{TMA})_2\text{O}$
	628	"	H_2O

10

Směs krystalovala v míchaném autoklávu při 120 °C 24 hodin. Výsledný produkt byl zfiltrován, vyprán a usušen na vzduchu. Elementární analýza ukazuje, že produkt obsahuje 53,3 % hmotnostních SiO_2 , 3,2 % hmotnostních Al_2O_3 , 15,0 % hmotnostních C, 1,88 % hmotnostních N, 0,11 % hmotnostních Na a 53,5 % hmotnostních popele při 1000 °C. Graf 8 ukazuje rentgenogram materiálu, který byl kalcinován při 540 °C 1 hodinu v dusíku a 6 hodin na vzduchu. Obsahuje čáru s velmi silnou relativní intenzitou na $3,53 \pm 0,2$ nm d-vzdálenosti a slabé čáry na $2,04 \pm 0,1$ a $1,77 \pm 0,1$ nm d-vzdálenosti. TEM ukazuje, že produkt obsahuje materiál s ultravelkými póry.

15

20

Vypraný produkt, který byl přeměněn roztokem 1 N dusičnanu amonného při teplotě místnosti, potom kalcinován, vykazuje povrchovou plochu $827 \text{ m}^2/\text{g}$ a následující rovnovážné adsorpční kapacity v g/100 g dehydrovaného sorbentu:

	H_2O	30,8
25	Cyklohexan	33,0
	N-Hexan	27,9
	Benzen	40,7

30 Příklad 9

Hlinitan sodný (8,3 g) byl pomalu přidán do roztoku, který obsahuje 184 g dodecyltrimetylamonium hydroxidu ($\text{C}_{12}\text{TMAOH}$, 50 % hmotnostních) ředěného 480 g vody. UltraSil (50 g) a vodný roztok tetrametylamonium silikátu (200 g - 10 % hmotnostních SiO_2) a tetrametylamonium hydroxidu (26,38 g, 25 % hmotnostních roztok) potom byly přidány do roztoku. Ten měl následující molární složení :

35

	0,36	mol	Al_2O_3
	0,55	"	Na_2O
40	11	"	SiO_2
	1,9	"	$(\text{C}_{12}\text{TMA})_2\text{O}$
	394	"	H_2O
	11,1	"	isopropanolu

45

Roztok byl vykrytalizován v autoklávu při 100 °C za stálého míchání za 24 hodin. Výsledný produkt byl zfiltrován, promyt a vysušen. Graf 9 ukazuje rentgenogram látky, která byla kalcinována při teplotě 540 °C po dobu 1 hodiny v dusíku a po dobu 6 hodin ve vzduchu. Rentgenogram látky ukazuje čáru s velmi silnou intenzitou v d-vzdálenosti $3,04 \pm 0,15$ nm a slabé čáry v d-vzdálenosti $1,77 \pm 0,1$ a $1,53 \pm 0,1$ nm. TEM ukazuje, že v produktu je přítomen materiál s ultravelkými póry. Promytý produkt byl přeměněn roztokem 1N dusičnanu amonného při teplotě místnosti, potom kalcinován a prokazuje povrchovou plochu $1,078 \text{ m}^2/\text{g}$ a následující rovnovážnou adsorpční kapacitu v g/100 g bezvodého sorbentu :

50

	H ₂ O	32,6
	Cyklohexan	38,1
	n-Hexan	33,3
5	Benzen	42,9

Příklad 10

- 10 Roztok 4,9 gramů NaAlO₂ (43,5 % hmotnostních Al₂O₃, 30 % hmotnostních NaO₂) v 37,5 gramech vody byl sloučen se 46,3 cc 40 % hmotnostních vodného roztoku tetraethylamonium hydroxidu a 96 gramy koloidního silikátu (40 % hmotnostních, Ludox HS-40). Gel byl prudce míchán půl hodiny, smíšen se stejným objemem (150 ml) roztoku cetyltrimethylamonium hydroxidu, připraveného v příkladu 1, a reagoval při 100 °C 168 hodin. Tato sloučenina měla
- 15 následující složení v hodnotách mol na mol Al₂O₃ :

	1,1	mol Na ₂ O
	30,6	mol SiO ₂
	3,0	" (TEA) ₂ O
20	3,25	" (CTMA) ₂ O
	609	" H ₂ O

Výsledný pevný produkt byl zfiltrován, promyt ve vodě a potom kalcinován 16 hodin při 540 °C ve vzduchu.

- 25 Kalcinovaný produkt prokazuje povrchovou plochu 1352 m²/g a má rovnovážnou adsorpční kapacitu v gramech/100 gramů :

	H ₂ O	23,6
30	Cyklohexan	>50
	N-Hexan	49
	Benzen	67,5

- 35 Rentgenogram kalcinovaného produktu je na grafu 10. Produkt tohoto příkladu může být charakterizován tím, že obsahuje čáru s velmi silnou intenzitou v 3,85 ± 0,2 nm d-vzdálenosti a slabou čáru v 2,03 ± 0,1 nm. TEM ukazuje, že produkt obsahuje materiál s ultravelkými póry.

Příklad 11

- 40 200 gramů roztoku cetyltrimethylamonium (CTMA) hydroxidu), připraveného v příkladu 1, bylo sloučeno se 4,15 gramy hlinitanu sodného a 100 gramy vodného roztoku tetramethylamonium silikátu (10 % hmotnostních hliníku) za stálého míchání. Bylo přidáno 25 gramů HiSil, vysrážený hydratovaný křemičitan, obsahující 6 % hmotnostních volné a 4,5 % hmotnostních
- 45 vázané vody s největší velikostí částic asi 0,02 mikronů. Výsledná směs byla dána do statického autoklávu na 24 hodin při teplotě 150 °C. Směs měla složení v hodnotách mol na mol Al₂O₃ :

	1,25	mol Na ₂ O
	27,8	" SiO ₂
50	5,1	" (CTMA) ₂ O
	4,4	" (TMA) ₂ O
	650	" H ₂ O

Výsledný pevný produkt byl zfiltrován a vysušen na vzduchu při normální teplotě. Produkt byl potom kalcinován při teplotě 540 °C po dobu 1 hodiny v dusíku a po dobu 6 hodin ve vzduchu. TEM ukazuje, že tento produkt obsahuje materiál s ultravelkými póry. Rentgenogram tohoto kalcinovaného produktu je na grafu č. 11. Produkt může být charakterizován tím, že obsahuje

5 čáru s velmi silnou intenzitou v d-vzdálenosti $4,42 \pm 0,2$ nm a slabé čáry ve vzdálenosti $2,52 \pm 0,15$ a $2,2 \pm 0,1$ nm.

Kalcinovaný produkt vykazuje povrchovou plochu 932 m²/g a následující rovnovážnou adsorpční kapacitu v gramech/100 g :

10

H ₂ O	39,3
Cyklohexan	46,6
n-Hexan	37,5
Benzen	50

15

Produkt tohoto příkladu byl přeměněn roztokem 1N dusičnanu amonného a následně kalcinován při teplotě 540 °C po dobu 10 hodin ve vzduchu.

20 Příklad 12

200 gramů roztoku cetyltrimetylamonium (CTMA) hydroxidu, připraveného jako v příkladu 1, bylo sloučeno se 4,15 g hlinitanu sodného a 100 gramy vodného roztoku tetrametylamonium (TMA) silikátu (10 % hmotnostních hliníku) za stálého míchání. Dvacet pět gramů HiSil,

25 vysrážený hydratovaný silikát, obsahující 6 hmotnostních procent volné vody a asi 4,5 % hmotnostních vody vázané a mající maximální velikost částic asi 0,02 mikronu, bylo přidáno. Výsledná směs byla dána do parního boxu na 48 hodin při teplotě 100 °C. Směs měla složení v hodnotách mol na mol Al₂O₃ :

30

1,25	mol	Na ₂ O
27,8	"	SiO ₂
5,1	"	(CTMA) ₂ O
4,4	"	(TMA) ₂ O
650	"	H ₂ O

35

Výsledný pevný produkt byl zfiltrován, vysušen na vzduchu při normální teplotě. Produkt byl potom kalcinován po dobu 1 hodiny při teplotě 540 °C dusíku a následně po dobu 6 hodin ve vzduchu.

40 Kalcinovaný produkt vykazuje následující rovnovážnou adsorpční kapacitu v gramech/100 gramů :

45

H ₂ O	35,2
Cyklohexan	50
n-Hexan	40,8
Benzen	53,5

Rentgenogram tohoto kalcinovaného produktu je na grafu č. 12. Produkt může být charakterizován tím, že obsahuje čáru s velmi silnou intenzitou v $3,91 \pm 0,2$ nm d-vzdálenosti a slabé čáry

50 v $2,24 \pm 0,1$ a $1,94 \pm 0,1$ nm.

TEM ukazuje, že produkt ukazuje na obsah materiálu s ultravelkými póry.

Produkt byl potom přeměněn roztokem 1N dusičnanu amonného a následně kalcinován po dobu 10 hodin na vzduchu při teplotě 540 °C.

5 Příklad 13

Sloučenina 125 gramů 29 % hmotnostních vodného roztoku CTMA chloridu, 200 gramů vody, 3 gramů hlinitanu sodného (v 50 gramech vody), 65 gramů Ultrasilu, amorfního sraženého silikátu, získaného z PQ Corporation, a 21 gramů NaOH (v 50 gramech vody) bylo důkladně smícháno a krystalizováno při 150 °C po dobu 168 hodin. Reakční sloučenina měla následující molární složení v mol na mol Al :

	0,1	mol (CTMA) ₂ O
	21,89	" H ₂ O
15	0,036	" NaAlO ₂
	0,53	" NaOH

Pevný produkt byl zfiltrován, promyt vodou a sušen po dobu 16 hodin při pokojové teplotě a kalcinován při 540 °C 10 hodin na vzduchu.

20 Kalcinovaný produkt vykazuje povrchovou plochu 840 m²/g a rovnovážnou adsorpční kapacitu v gramech/100 gramů :

	H ₂ O	15,2
25	Cyklohexan	42,0
	n-Hexan	26,5
	Benzen	62

30 Rentgenogram produktu je ukázán na grafu č. 13 a může být charakterizován tím, že obsahuje čáru s velmi silnou intenzitou v 4,05 ± 0,2 nm d-vzdálenosti. TEM ukazuje, že produkt obsahuje materiál s ultravelkými póry.

35 Příklad 14

Pro účely porovnání byl získán ultra-stabilní zeolit Y, který měl benzenovou adsorpční kapacitu 20,7 gramů na 100 gramů. Rentgenogram tohoto produktu měl všechny čáry s nejvyšší hodnotou píku v 1,4 nm d-vzdálenosti.

40 Příklad 15

Primární vzorový roztok pro tento příklad vznikl přidáním 240 gramů vody do 92 gramů roztoku, který obsahoval 50 % hmotnostních dodecyltrimetylamonium hydroxidu, 36 % hmotnostních isopropyl alkoholu (IPA) a 14 % hmotnostních vody tak, že molový poměr solvent/R₂fO byl 155. Molový poměr H₂O/R₂fO v tomto roztoku byl 149 a IPA/R₂fO byl 6. Do primárního vzorového roztoku bylo přidáno 4,15 gramu hlinitanu sodného, 25 gramů HiSil, 100 gramů vodného roztoku tetrametylamonium silikátu (10 % hmotnostních SiO₂) a 13,2 gramů 25 % hmotnostních roztoku tetrametylamonium hydroxidu. Molový poměr R₂fO/(SiO₂+Al₂O₃) byl 0,28.

50 Tento roztok byl míchán po dobu 1 hodiny při teplotě 25 °C. Výsledná směs byla dána do autoklávu, při 100 °C míchána při 100ot/min po dobu 24 hodin. Směs v autoklávu měla následující molární složení v hodnotách mol na mol SiO₂ :

	0,05	mol	Na ₂ O
	0,036	"	Al ₂ O ₃
	0,18	"	(C ₁₂ TMA) ₂ O
5	0,12	"	(TMA) ₂ O
	36,0	"	H ₂ O
	1,0	"	IPA

Výsledný pevný produkt byl zfiltrován, promyt vodou a sušen na vzduchu při normální teplotě. Produkt byl potom kalcinován při 540 °C po dobu 1 hodiny v dusíku, následně 6 hodin na vzduchu.

Kalcinovaný produkt vykazuje povrchovou plochu 1223 m²/g a rovnovážnou adsorpční kapacitu v gramech na 100 gramů :

15	H ₂ O	25,5
	Cyklohexan	41,1
	n-Hexan	35,1
	Benzen	51

Rentgenogram tohoto produktu je na grafu č. 14. Produkt může být charakterizován tím, že obsahuje čáru s velmi silnou intenzitou v $3,08 \pm 0,15$ nm d-vzdálenosti a slabé čáry v $1,79 \pm 0,1$ a $1,55 \pm 0,1$ nm. TEM ukazuje, že produkt obsahuje materiál s ultravelkými póry.

25 Příklad 16

50,75 gramů decyltrimetylamonium hydroxidu (připraveného sloučením 29 % hmotnostních roztoku decyltrimetylamonium bromidu s hydroxidem) bylo sloučeno s 8,75 gramy tetraetyl-
 30 ortosilikátu. Sloučenina byla asi 1 hodinu míchána a potom přenesena do polypropylenové lahve, která byla umístěna na 24 hodin do parního boxu. Sloučenina měla složení v hodnotách mol na mol SiO₂ :

35	0,81	molu	(C ₁₀ TMA) ₂ O
	47,6	"	H ₂ O

Výsledný pevný produkt byl zfiltrován a několikrát promyt 60-70 °C teplou destilovanou vodou a acetonem. Konečný produkt byl kalcinován ve směsi dusík - vzduch při teplotě 538 °C a potom držén ve vzdušném prostředí asi 8 hodin.

Kalcinovaný produkt vykazuje povrchovou plochu 915 m²/g a benzenovou adsorpční kapacitu 35 gramů/100 gramů.

Rentgenogram tohoto produktu může být charakterizován tím, že zahrnuje čáru s velmi silnou intenzitou v $2,75 \pm 0,15$ nm d-vzdálenosti a slabou čáru v $1,58 \pm 0,1$ a $1,37 \pm 0,1$ nm. TEM ukazuje, že produkt obsahuje materiál s ultravelkými póry.

50 Příklad 17

Do 80 gramů roztoku cetyltrimetylamonium hydroxidu (CTMAOH), připraveného jako v příkladě 1, bylo přidáno 1,65 gramů NaAlO₂. Sloučenina byla míchána při pokojové teplotě tak dlouho, dokud hlinitan nebyl rozpuštěn. Do tohoto roztoku bylo přidáno 40 gramů vodného

roztoku tetrametylamonium (TMA) silikátu (10 % hmotnostních SiO_2), 10 gramů HiSil, 200 gramů vody a 70 gramů 1,3,5-trimetylbenzenu (TMB). Výsledná směs byla míchána několik minut při pokojové teplotě. Gel byl potom dán do 600 cc autoklávu a zahříván na 105 °C po dobu 68 hodin za stálého míchání při 100 ot/min.

5

Tato sloučenina měla složení v hodnotách mol na mol Al_2O_3 :

	1,25	mol	Na_2O
	27,8	"	SiO_2
10	5,1	"	$(\text{CTMA})_2\text{O}$
	2,24	"	$(\text{TMA})_2\text{O}$
	2256	"	H_2O
	80,53	"	TMB

15 Výsledný produkt byl zfiltrován a několikrát promyt 60-70 °C teplou destilovanou vodou a následně acetonem. Konečný produkt byl kalcinován při 538 °C ve směsi dusík-vzduch a potom držen asi 10 hodin ve vzdušném prostředí.

Kalcinovaný produkt vykazuje benzenovou adsorpční kapacitu 25 gramů/100 gramů.

20

Rentgenogram tohoto produktu je charakterizován tím, že zahrnuje čáru s velmi silnou intenzitou v d-vzdálenosti okolo 10,2 nm, ale přesné pozice čar v oblasti extrémě malých úhlů rentgenogramu je velice složité rozlišit pomocí obvyklého rentgenometru. Mimoto byly vyžadovány jemnější kolimační štěrby pro rozlišení píku v tomto malém 2-theta úhlu. Štěrbiny v tomto případě byly 0,1, 0,3, 0,5, 0,2 nm. TEM ukázal, že produkt tohoto příkladu obsahuje několik látek s rozdílnými d_{100} hodnotami, což bylo zjištěno pozorováním jejich elektronového difrakčního diagramu. Tyto látky se nalézaly na pozicích d_{100} hodnot mezi 8,5 a 12 nm d-vzdálenosti.

30

Příklad 18

Do 80 gramů roztoku cetyltrimetylamonium hydroxidu (CTMAOH), připraveného jako v příkladě č. 1, bylo přidáno 1,65 gramů NaAlO_2 . Tato sloučenina byla míchána při pokojové teplotě, dokud nebyl hlinitan rozpuštěn. Do tohoto roztoku bylo přidáno 40 gramů vodného roztoku tetrametylamonium (TMA) silikátu (10 % hmotnostních SiO_2), 10 gramů HiSil, 200 gramů vody a 120 gramů 1, 3, 5 - trimetylbenzenu (TMB). Výsledná směs byla míchána při pokojové teplotě po dobu několika minut. Gel byl potom dán do 600 cc autoklávu a zahříván při 105 °C devadesát hodin za stálého míchání při 150 ot/min. Směs měla složení v hodnotách mol na mol Al_2O_3 :

40

	1,25	mol	Na_2O
	27,8	"	SiO_2
	5,1	"	$(\text{CTMA})_2\text{O}$
45	2,24	"	$(\text{TMA})_2\text{O}$
	2256	"	H_2O
	132,7	"	TMB

50 Výsledný produkt byl zfiltrován a promyt posléze 60-70 °C teplou destilovanou vodou a acetonem. Výsledný produkt byl kalcinován při 538 °C ve směsi dusík-vzduch a potom držen na vzduchu po dobu 10 hodin.

Kalcinovaný produkt prokazuje povrchovou plochu 915 m^2/g a adsorpční benzenovou kapacitu 25 gramů/100 gramů. Argonová fyzikálně sorpční data ukazují na vzestup argonu na 0,95 cc/g

a velikost pórů soustředěna kolem 7,8 nm (Dollimore-Heal Method, viz příklad 21b), ale pohybující se od 7 nm do více než 10,5 nm.

5 Rentgenogram kalcinovaného produktu může být charakterizován tím, že má pouze rozptýlenou intenzitu v oblasti velmi malého úhlu rentgenogramu, kde intenzita ze svazku transmittovaných dopadajících X-paprsků byla obvykle pozorována. TEM ukázal, že produkt tohoto příkladu obsahuje několik látek s rozdílnými d_{100} hodnotami, což bylo zjištěno pozorováním jejich elektronového difrakčního diagramu. Tyto látky se nalézaly na pozicích d_{100} hodnot mezi 8,5 a 11 nm d-vzdálenosti (viz příklad 22).

10

Příklad 19

15 K 80 gramům cetyltrimetylamonium hydroxidu, připraveného v příkladu 1, bylo přidáno 1,65 gramů NaAlO_2 . Směs byla míchána při teplotě místnosti do rozpuštění. K roztoku bylo přidáno 40 gramů vodného roztoku tetrametylamonium silikátu (10 % hmotnostních SiO_2) 10 gramů HiSil a 18 gramů 1,3,5-trimetylbenzenu (TMB). Výsledná směs byla několik minut míchána. Gel byl vložen do 300 cc autoklávu na 4 hodiny při teplotě 105 °C a míchán 150 ot/min. Směs měla složení v mol na mol Al_2O_3 :

20

	1,25	mol	Na_2O
	27,8	"	SiO_2
	5,1	"	$(\text{CTMA})_2\text{O}$
	22,4	"	$(\text{TMA})_2\text{O}$
25	650	"	H_2O
	19,9	"	TMB

30 Výsledný produkt byl zfiltrován, vyprán několikrát teplou destilovanou vodou (60-70 °C) a acetonem. Potom byl kalcinován při 538 °C v dusík-vzduchové směsi a poté držen na vzduchu 8 hodin.

35 Kalcinovaný produkt má povrchovou plochu 975 m^2/g a rovnovážnou benzenovou adsorpční kapacitu 40 gramů/100 gramů. Argonová fyzikálně sorpční data ukazují na vzestup argonu 0,97 cc/gram a velikost póru 6,3 nm (Dollimore-Heal Method, viz příklad 21b) a píkem při $P/P_0 = 0,65$.

40 Rentgenogram kalcinovaného produktu může být charakterizován čarou s velmi silnou intenzitou v $6,3 \pm 0,5$ nm d-vzdálenosti a slabými čarami na $3,64 \pm 0,2$, $3,13 \pm 0,15$ a $2,38 \pm 0,1$ nm. TEM ukazuje, že produkt obsahuje materiál s ultravelkými póry.

40

Příklad 20

45 Pro zlepšení katalytických hodnot byl produkt předkládaného vynálezu z příkladů 1 - 14 zhodnocen dealkylací z tri-terc.-butylbenzen na di-terc.-butylbenzen. Předkládané zhodnocení bylo prováděno za jednoho nebo obou souborů podmínek: (i) teplota 225 °C, váhová hodinová prostorová rychlost 100 h^{-1} , nebo (ii) teplota 200 °C, váhová hodinová prostorová rychlost 200 h^{-1} . Tlak byl atmosférický. Vstup byl složen z 6,3/93,7 TTBB/toluen. Konverze byla měřena v proudu 30 minut.

50

	Katalyzátor z příkladu	Konverze % hmot.	
		225 °C/100 h ⁻¹	200 °C/200 h ⁻¹
	1	0	-
5	2	6,2	-
	3	53,9	-
	4	10,4	-
	5	68,9	-
	6	100,0	-
10	7	5,3	-
	8	-	61,2
	9	-	58,9
	10	86,3	-
	11	96,7	-
15	12	92,8	-
	13	-	37,7
	14	12,0	0

20 Příklad 21(a)

Argonová fyzikální sorpce porézních systémů s průměrem nad 6,0 nm.

25 Pro určení průměru pórů produktů z tohoto vynálezu s póry většími než 6,0 nm v průměru, 0,2 gramu vzorku z produktů z příkladů 1 a až 16 bylo umístěno do skleněné vzorkovací trubky a připojeno k aparatuře pro fyzikální sorpci, popsanou US patentem č. 4, 762, 010.

30 Vzorek byl zahříván při teplotě 300 °C po dobu 3 hodin ve vakuu, aby byla odstraněna adsorbovaná voda. Následně byl vzorek ochlazen na 87 °K ponořením vzorku do tekutého argonu. Poté bylo ke vzorkům přidáno odměřené množství plynného argonu způsobem kroků, jak je popsáno v US patentu č. 4,762,010, sloupec 20. Adsorbované množství argonu lze vypočítat z množství plynného argonu, přidaného ke vzorku, a ze zbylého množství argonu v plynné fázi nad vzorkem. Pro tuto kalkulaci se užívá pravidlo ideálního plynu a kalibrované objemy vzorků (viz také S.J. Gregg et al., Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., Academic Press, 35 1982). V každém případě, graf adsorbovaného množství a relativního tlaku nad vzorkem při rovnováze vytváří adsorpční isotermu, jak ukazuje graf 15 vzorku produktu z příkladu 4. Obvykle je používán relativní tlak, daný poměrem rovnovážného tlaku a tlaku par adsorbátu při teplotě, při které je měřena isoterma. Dostatečně malá množství argonu jsou přidávána v každém stupni, takže vznikne 168 bodů v oblasti relativního tlaku od 0 do 0,6. Aby byla isoterma 40 dostatečně definována, je požadováno nejméně 100 bodů.

Skok (inflexe) na isotermně, v tomto případě (produkt příkladu 4) při $P/P_o = 0,4$, indikuje plnění porézního systému. Velikost stupně indikuje adsorbované množství, zatímco posice stupně v hodnotách P/P_o ukazuje na velikost pórů, ve kterých proběhla adsorpce. Větší póry jsou plněny 45 při vyšším P/P_o . Pro lepší určení pozice stupně je použita derivace s ohledem na $\log(P/P_o)$. Toto lze vidět na grafu 16. Na grafu 16 jsou rovněž znázorněna data, získaná v identické formě krystalického materiálu z US patentu č. 4,880,611, a dalších jiných krystalických materiálů. Dále je zde fyzikální měřítko na ose, které převádí pozice na adsorpčním píku v hodnotách $\log(P/P_o)$ na fyzikální průměr pórů. Tento převod byl získán použitím následujícího vzorce :

$$50 \quad \log(P/P_o) = \frac{K}{d-0.38} \left(\frac{S^4}{3(L-D/2)^3} - \frac{S^{10}}{9(L-D/2)^9} - \frac{S^4}{3(D/2)^3} - \frac{S^{10}}{9(D/2)^9} \right)$$

kde d = průměr póru v nanometrech. $K = 32,17$, $S = 0,2446$, $L = d + 0,19$, a $D = 0,57$.

5 Tento vzorec je odvozen z metody Horvath a Kawazoe (G. Horvath et al., J. Chem. Eng. Japan 16(6) 470 (1983)). Konstanty, požadované pro použití tohoto vzorce, byly určeny z měření isotermy ALPO-5 a jeho známé velikosti pórů. Tato metoda je zejména vhodná pro mikroporézní materiály, mající póry s průměrem větším než 6,0 nm.

10 Jak je znázorněno na grafu 16, velikost póru materiálu z příkladu 4 je 3,96 nm s píkem, nacházejícím se na $\log(P/P_o) = -0,4$ nebo $P/P_o = 0,4$, zatímco velikost póru materiálu z US patentu č. 4,880,611 je 1,2 nm nebo $P/P_o = 0,02$. Na dalších materiálech byl pozorován pík na $P/P_o = 0,015$, který je na grafu 16 označen hvězdičkou. Tento pík zobrazuje adsorpci na stěnách pórů a neukazuje nijak na velikost pórů daného materiálu. Hodnota $P/P_o = 0,03$ odpovídá velikosti póru 1,3 nm

15 Výsledky tohoto postupu pro vzorky z příkladů 1 až 16 jsou v níže uvedené tabulce. Vzorky z příkladů 9, 12 a 15 dávaly dva separátní píky, u kterých lze předpokládat, že jsou důsledkem dvou separátních fází s ultra velkými póry v produktech.

	Příklad	Průměr póru, nm
20	1	3,22
	2	3,54
	3	4,25
	4	3,96
25	5	1,69
	6	2,73
	7	4,26
	8	2,83
	9	2,28, 3,08
30	10	3,68
	11	3,61
	12	3,50, 4,21
	13	4,0
	14	0,83
35	15	2,24, 3,04
	16	1,50

Příklad 21(b)

40 Argonová fyzikální sorpce pro porézní systém přes 6 nm v průměru.

V pórovém režimu nad průměr 6,0 nm může být aplikována Kelvinova rovnice. Je obvykle dána:

$$45 \quad \ln(P/P_o) = \frac{-2\gamma V}{r_k RT} \cos \theta$$

kde :

γ = povrchová tenze sorbentu

50 V = molární objem sorbentu

θ = kontaktní úhel (obvykle z praktických důvodů 0)

R = plynová konstanta

T = absolutní teplota

r_k = kapilární kondenzační rádius

P/P_0 = relativní tlak (vzatý z fyzikálně sorpční isotermy)

5 Kelvinova rovnice upravuje adsorpci v porézních systémech jako kapilární kondenzační fenomén při vztazích tlaku, při kterém adsorpce probíhá, k průměru póru přes povrchovou tenzi a kontaktní úhel adsorbátu (v tomto případě argonu). Principy, na kterých je Kelvinova rovnice založena, platí pro velikost pórů v oblasti 5 až 100 nm. Pod tímto rozmezím rovnice nezobrazuje fyzikální realitu, protože při malých velikostech póru se nevyskytuje pravá kapilární kondenzace, nad touto oblastí přirozený logaritmus rovnice znemožňuje získat rozlišení velikosti póru
10 s dostatečnou přesností.

Zvláštní použití Kelvinovy rovnice, často vybíraná pro měření velikosti pórů, je uváděné Dollimorem a Healem (D. Dollimore and G.R.Heal. J.Applied Chem., 14, 108 (1964)). Tato metoda, upravená pro efekty povrchové vrstvy adsorbantu na stěně póru, pro které Kelvinova
15 rovnice není dostatečná, poskytuje přesnější měření velikosti pórů. Přestože tato metoda byla odvozena pro desorpční isotermy, může být použita i pro adsorpční isotermy. Produkty z příkladů 18 a 19 byly předmětem Dollimore a Heal metody pro fyzikálně sorpční data argonu.

20 Příklad 22

Transmisní elektronová mikroskopie.

Pro další ilustraci podstaty hexagonálního krystalického produktu tohoto vynálezu, vzorky
25 produktů z příkladů 1-12, 13, 15-19, 23-31 a 36-38 byly studovány transmisní elektronovou mikroskopií (TEM). TEM je metoda, dovolující poznat mikroskopickou strukturu materiálu, včetně porézních.

Pro znázornění mikrostruktury musí být vzorek dostatečně tenký, aby jím elektronový paprsek
30 prošel, obecně asi 50-100 nm. Krystalová morfologie předkládaného materiálu obvykle vyžaduje přípravu ultramikrotomií. Tato metoda je zcela běžná pro ty, kdo se zabývají elektronovou mikroskopií. Materiál je vložen do pryskyřice, v tomto případě do komerční nízkoviskózní akrylové pryskyřice L.R.WHITE (tvrdá), která je potom upravena při 80 °C po dobu 1,5 hodiny. Tenká vrstva z bloku je odříznuta ultramikrotomií použitím diamantového řezáku a vrstvy
35 v tloušťkách 50-100 nm jsou vloženy na jemnou mřížku elektronového mikroskopu. Pro tyto materiály byl použit LKB model mikrotomie s nožem s ostřím 45°, mřížka se 400 oky. Po odpaření tenkého uhlíkového obalu vzorku, který chrání vzorek při vložení do mikroskopu (šedé zbarvení papíru u vzorku ve výparníku) je vzorek připraven pro TEM.

40 Pokud se požaduje pouze ověření přítomnosti materiálu tohoto vynálezu, lze použít jednodušší přípravu vzorku. Ta zahrnuje umístění disperze na materiálu na uhlíkem povlečeném suportu Formvar elektronového mikroskopu po obroušení a sonikaci v propanolu. Fragmenty oblastí musí být dostatečně tenké, aby se získal elektronový difrakční diagram, a představa mřížky může být normálně nalezena blízko ostří krystalů. Vzorky pro analýzu produktů z příkladů 23-31
45 a 36-38 byly připraveny touto disperzní technikou.

Vysoké rozlišení TEM ukazuje strukturu podél směru, ve kterém je vzorek prohlížen. Z tohoto důvodu je nutná specifická orientace vzorku, aby byly pozorovány určité detaily vzorku a jeho
50 mikrostruktury. Pro krystalické materiály je tato orientace mnohem snadněji určena při pozorování elektronového difrakčního diagramu (EDP), který je tvořen souběžně s elektronovým obrazem. Takové EDP jsou tvořeny na moderních TEM přístrojích například selekcí oblastí, limitovaných aperturovou technikou, dobře známou těm, kdo jsou zkušení v práci s elektronovou mikroskopií. Pokud je pozorován EDP s požadovaným uspořádáním difrakčních bodů, odpovídající obraz krystalu ukazuje, že EDP zobrazuje detaily mikrostruktury ve směru projekce,

naznačeném EDP. Tímto způsobem lze pozorovat různé struktury krystalů a identifikovat je použitím TEM.

Při pozorování rysů výčnělků krystalického produktu tohoto vynálezu je nutná taková orientace materiálu, která v odpovídajícím EDP dává hexagonální uspořádání difrakčních bodů individuálního krystalu. U multiplicitních krystalů se mohou difrakční diagramy překrývat a tím se ztěžuje interpretace. Příklad hexagonálního diagramu z individuálního krystalu produktu z příkladu 4 je ukázán na grafu 17. Počet difrakčních bodů závisí mimo jiné na stupni pravidelnosti krystalické struktury materiálu. Přinejmenším lze pozorovat vnitřní kruh jasného bodu pro získání dobrého obrazu. Individuální krystaly mohou být v TEM nastavovány tak, až je dosažena správná orientace. Mnohem častěji lze využít faktu, že vzorek obsahuje mnoho různě orientovaných krystalů a jednoduše lze vzorek prohlížet, až najdeme požadovaný EDP (a tím orientaci). Tato technika byla použita pro získání elektronového mikrogramu, níže diskutovaného.

Mikrotomové vzorky materiálu z příkladů 1-13 a 15-19 byly zkoumány výše popsanou technikou v JEOL 200 CX TEM při 200 000 voltech s mřížkou objektivu 0,2 nm. Přístroj má rozlišení bodů 0,45 nm. Použita mohou být jiná experimentální uspořádání, známá odborníkům v oblasti vysokého rozlišení (fázový kontrast) TEM, která dávají ekvivalentní obraz, čočky objektivu na spodním pokusu jsou v minimálním kontrastu s čočkami běžného nastavení. Graf 18 je elektronový mikrogram z mikrotomové tenké vrstvy krystalického materiálu z příkladu 4. Tento mikrogram ukazuje pravidelnou řadu širokých kanálů v hexagonálním uspořádání. Opakující se distance mezi kanály je 4,5 nm, která je konzistentní s pozicí prvního píku rentgenogramu (4,1 nm/ 3/2) tohoto materiálu. Pokud kanály mají mezi sebou stěny, toto pozorování je rovněž konzistentní s přibližnou velikostí pórů 3,96 nm, vypočtených z měření argonové fyzikální sorpce materiálu v příkladu 16.

Graf 19 je elektronový mikrogram z mikrotomové tenké vrstvy krystalického produktu z příkladu 5. Tento mikrogram ukazuje pravidelnou řadu trochu menších kanálů v hexagonálním uspořádání. Opakující se distance mezi kanály je 3,0 nm, což je konzistentní s pozicí prvního píku rentgenogramu (2,5 nm/ 3/2) tohoto materiálu. Menší velikost pórů byla rovněž ověřena argonovou fyzikální sorpcí zmíněnou v příkladu 21 (a), kde hodnota 1,69 nm byla vypočtena z materiálu z příkladu 5.

Graf 20 je elektronový mikrogram z mikrotomové vrstvy krystalického produktu z příkladu 18. Kanály na tomto obraze jsou dosti velké a značně nepravidelné, ale charakteristické hexagonální uspořádání materiálu předkládaného vynálezu je zřejmé.

Příklad 23

1,65 gramu NaAlO_2 bylo přidáno k 80 g roztoku cetyl trimetyl amonium hydroxidu (CTMAOH), připraveného sloučením N,N,N-trimetyl-l-hexadecanaminium chloridu s hydroxidem. Směs byla míchána až do rozpuštění NaAlO_2 . K tomuto roztoku bylo přidáno 40 gramů roztoku tetrametylamonium silikátu a 10 gramů HiSil (90 % hmotnostních SiO_2). Výsledná směs byla míchána několik minut při pokojové teplotě. Poté byl gel vložen do 300 ml autoklávu a ohříván na 105 °C při míchání 150 ot/min. Po 4 hodinách ohřevu byla reakce zastavena studenou vodou, obsah vyjmut. Produkt byl zfiltrován a promyt několikrát teplou destilovanou vodou (60-70 °C) a acetone. Výsledný produkt byl kalcinován při 538 °C ve směsi N/vzduch 8 hodin. Gelová reakční směs má složení v mol na mol Al_2O_3 :

1,25 mol	Na_2O
27,8	" SiO_2
5,1	" $(\text{CTMA})_2\text{O}$
2,24	" $(\text{TMA})_2\text{O}$
650	" H_2O

Kalcinovaný produkt tohoto příkladu vykazuje povrchovou plochu 1187 m²/g a benzenovou adsorpční kapacitu 66 gramů/gram.

- 5 Rentgenogram kalcinovaného materiálu tohoto příkladu je na grafu 21, ze kterého je patrné, že produkt vykazuje velmi silnou relativní intenzitu čáry na $3,68 \pm 0,2$ nm d-vzdálenosti a slabé čáry na $2,12 \pm 0,1$ a $1,83 \pm 0,1$ nm. Produkt tohoto příkladu byl zkoumán transmisním elektronovým mikroskopem (TEM), který dává obraz hexagonálního uspořádání jednotných velikostí pórů a hexagonální elektronový difrakční graf s hodnotou d_{100} 3,8 nm.

10

Příklady 24-31

- 15 Osm separátních experimentů bylo provedeno dle postupu z příkladu 23, ale s přidáním pomocné organiky k výchozí reakční směsi. Ve všech případech byla pomocná organika 1,3,5-trimetylbenzen (TMB) přidána jako poslední ingredience. Koncentrace TMB byla různá v každém experimentu, jak ukazuje tabulka A. V tabulce A jsou rovněž uvedeny velikosti pórů, objemy pórů v cc/g a rovnovážná benzenová sorpční hodnota. Velikost a objem pórů z příkladů 24, 27 a 30 byly extrapolovány z diagramů D-vzdáleností proti měření velikosti a objemu pórů z ostatních příkladů (viz grafy 23 a 24). Nejsilnější rentgenogramové čáry jsou rovněž naznačeny z důvodů porovnání. Graf 22 vyhodnocuje efekt TMB na d-vzdálenost prvního rentgenového maxima v mol TMB/ mol SiO₂ v reakční směsi. Se stoupající koncentrací pomocné organiky stoupá velikost a objem pórů v krystalickém materiálu.

- 25 TEM zkoumání každého kalcinovaného produktu z příkladů 24-31 dává obraz hexagonálního uspořádání jednotných pórů a hexagonální difrakční diagram s hodnotou d_{100} , korespondující s d-vzdáleností píku rentgenogramu.

30 Tabulka A

	Příklad	Mol TMB	TMB/SiO ₂ /Molární/	TMB/CTMA+ /Molární/	D-Vzdálenost /NM/	Velikost póru /NM/	Benzenová sorpce /g/100g při 6.7 kPa/
35	23	0	0	0	3.68	3.2., 3.77	66
	24	0.025	0.12	0.32	4.03	4.15	61
	25	0.050	0.23	0.65	4.53	4.51	62
	26	0.075	0.35	0.97	4.81	5.25	48
	27	0.100	0.46	1.30	5.48	5.80	37
40	28	0.150	0.70	1.95	6.22	6.30	43
	29	0.150	0.70	1.95	6.22	6.90	36
	30	0.183	0.85	2.38	6.37	6.81	32
	31	0.216	1.00	2.80	6.51	7.02	38

45

Příklad 32-45

- 50 Pro zjištění, jaké organické sloučeniny jsou vhodné jako pomocná organika pro použití dle tohoto vynálezu, příklad 23 byl opakován, ale v každém případě 10 gramů potenciální pomocné organiky bylo přidáno do reakční směsi před přidáním HiSil. Výsledky jsou v tabulce B, ze které je zřejmé, že n-oktadekan (příklad 40), 1-pentanol (příklad 43) a fenol (příklad 44) zkreslovaly výsledky změn v d-vzdálenosti nejsilnější čáry rentgenogramu, nebo dávají amorfni materiály.

Všechny zbývající materiály, uvedené v tabulce B, dávají platné změny v pozici nejsilnější čáry rentgenogramu a tím jsou vhodné jako pomocné organiky.

- 5 TEM zkoumání kalcinovaného produktu z každého příkladu 36-38 dává obraz hexagonálního uspořádání jednotných pórů a hexagonální elektronový difrakční diagram s hodnotou d_{100} , obecně korespondující s d-vzdáleností píku rentgenogramu.

Tabulka B

10	Vzorek	Přídavná organika	Mol Př. org.	Př./SiO ₂ /Molární/	D-Vzdálenost /NM/	Benzenová sorpce /g/100 g A při 6.7 kPa/
15	23	Nula	0	0	3.68	66
	32	P-Xylene	0.094	0.44	4.98	39
	33	1,3,5-TRIMETHYL- BENZENE	0.083	0.39	5.12	38
	34	1,3,5-TRIMETHYL- BENZENE	0.062	0.29	4.81	36
20	35	1,3,5-TRIISOPROPYL- BENZENE	0.049	0.23	4.49	43
	36	1,3 -DIMETHYL- ADAMANTANE	0.061	0.28	4.89	42
25	37	N-PENTANE	0.139	0.64	4.72	31
	38	N-DECANE	0.070	0.33	4.64	48
	39	N-DODECANE	0.059	0.27	4.28	48
	40	N-OCTADECANE	0.039	0.18	3.70	54
	41	I-PHENYLNONANE	0.049	0.23	4.64	34
30	42	1,8-DIBROMOCTANE	0.037	0.17	4.49	33
	43	I-PENTANOL	0.113	0.53	Amorfní	28
	44	PHENOL	0.106	0.49	- " -	N/A
	45	PYRIDINE	0.126	0.59	4.64	N/A

35

Příklad 46

- 40 Roztok byl připraven rozpuštěním 1,08 gramu hexahydrátu dusičnanu kobaltnatného v 100 gramech vody. Do tohoto roztoku bylo vmícháno 40 gramů vodného roztoku hydroxidu s 29 % hmotnostních CTMA, 100 gramů roztoku tetrabutylamonium (TBA) silikátu (připraveného smícháním 168 gramů tetraethylortosilikátu s 270 gramy vodného roztoku s 55 % hmotnostních TBA a hydroxidu), a 5 gramů HiSil křemičitanu. Výsledná směs měla následující složení v mol na mol křemíku:

- 45
- | | | |
|------|-----|-----------------------|
| 0,21 | mol | (CTMA) ₂ O |
| 0,07 | " | (TBA) ₂ O |
| 0,04 | " | CoO |
| 25,7 | " | H ₂ O |

- 50 Směs byla umístěna do polypropylenové lahve a dána do parního boxu na 72 hodin. Výsledný pevný produkt byl zfiltrován, vyprán, vysušen na vzduchu a poté kalcinován 10 hodin ve vzduchu při teplotě 540 °C. Kalcinovaný produkt měl rovnovážnou benzenovou sorpční kapacitu

40 % hmotnostních a rentgenogram, uvedený na grafu 25. Je vidět, že graf zahrnuje velmi silnou čáru na d-vzdálenosti $3,7 \pm 0,2$ nm a slabé čáry na d-vzdálenosti $2,1 \pm 0,1$ a $1,9 \pm 0,1$ nm.

5 Příklad 47

Byla zopakována procedura z příkladu 46, ale místo kobaltu bylo přidáno 1,08 gramu hexahydrátu dusičnanu nikelnatého. Výsledný kalcinovaný produkt má benzenovou sorpční kapacitu 60 % hmotnostních a rentgenogram, uvedený na grafu 26 (s velmi silnou čarou v d-oblasti $3,7 \pm 0,2$ nm a slabou čáru v d-vzdálenosti $2,1 \pm 0,1$ nm.

Příklad 48

15 Roztok byl připraven rozpuštěním 4,5 gramu hydrátu síranu chromitého v 20 gramech vody. Do tohoto roztoku bylo vmícháno 200 gramů vodného roztoku s 29 % hmotnostních CTMA hydroxidu, 50 gramů tetrabutylamonium (TBA) silikátu, připraveného smícháním 168 gramů tetraetylortosilikátu s 270 gramy vodného roztoku s 55 % hmotnostními TBA hydroxidu) a 25 gramů HiSil křemičitanu. Výsledná směs měla složení v mol na mol křemíku :

20

0,21	mol (CTMA) ₂ O
0,07	mol (TBA) ₂ O
0,02	mol Cr ₂ O ₃
22,0	mol H ₂ O

25 Směs byla dána do polypropylenové lahve a umístěna na 72 hodin v parním boxu. Výsledný pevný produkt byl zfiltrován, vyprán, vysušen vzduchem a kalcinován 10 hodin při teplotě 540 °C. Kalcinovaný produkt měl rovnovážnou benzenovou sorpční kapacitu 40 % hmotnostních a rentgenogram, uvedený na grafu 27. Je vidět, že diagram obsahuje jednu velmi silnou čáru v d-vzdálenosti $3,9 \pm 0,2$ nm a slabou čáru v d-vzdálenosti $2,1 \pm 0,1$ nm.

Příklad 49

35 50 gramů cetyltrimethylamonium hydroxidu, připraveného v příkladu 1, bylo smícháno s 5 gramy tetraetylortosilikátu a 14,5 gramu roztoku tetramethylamonium silikátu (10 % hmotnostních silikátu). Míchání trvalo 1 hodinu a k výslednému roztoku byl přidán dusičnan galitý, připravený rozpuštěním 1,2 gramu Ga(NO₃)₃ · xH₂O ve 10 gramech vody. Výsledná směs měla následující složení v mol na mol křemíku.

40

0,5	mol (CTMA) ₂ O
0,05	" Ga ₂ O ₃
66	" H ₂ O

45 Směs byla vložena do polypropylenové lahve a umístěna v parním boxu 48 hodin při 95 °C. Výsledný produkt byl zfiltrován, vyprán, vysušen vzduchem a kalcinován (1 hodinu při 540 °C v proudu dusíku, následně 6 hodin ve vzduchu. Rentgenogram výsledného kalcinovaného produktu je na grafu 28 s velmi silnou čarou v d-vzdálenosti $3,4 \pm 0,2$ nm a slabými čarami v d-vzdálenosti $2,1 \pm 0,1$ a $1,8 \pm 0,1$ nm. Chemická analýza produktu :

50

	40 %	hmotnostních uhlíku
	2,5 %	" dusíku
	15 %	" křemíku
	2,8 %	" galia
5	0,07 %	" hliníku
	39,9 %	" popele (1000 °C)

10

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kompozice pro použití v katalyzátorech nebo sorpčních materiálech, **v y z n a ě n á**
 15 **t í m**, že obsahuje anorganické porézní nevrstvené krystalické materiály, které po kalcinaci
 vykazují rentgenogram s alespoň jedním píkem ve vzdálenosti d větší než 1,8 nm, které mají
 benzenovou absorpční kapacitu větší než 15 g benzenu na 100 g materiálu při tlaku 6,7 kPa
 a teplotě 25 °C a jejichž složení odpovídá obecnému vzorci

20 $M_{n/q}(W_aX_bY_cZ_dO_h)$,

ve kterém

M znamená alespoň jeden iont, zvolený z množiny, zahrnující amonný iont a ionty prvků
 skupiny IA, IIA a VIIA periodického systému prvků,
 25 n znamená náboj kompozice s výjimkou M, vyjádřeného jako oxidy,
 q znamená molární střední valenci M,
 n/q znamená molární frakci M,
 W znamená alespoň jeden dvouvalenční prvek z množiny, zahrnující mangan, kobalt, nikl
 a hořčík.
 30 X znamená alespoň jeden třívalenční prvek z množiny, zahrnující hliník, bor, chrom,
 galium a železo.
 Y znamená alespoň jeden čtyřvalenční prvek z množiny, zahrnující křemík a germanium.
 Z znamená fosfor,
 a, b, c a d znamenají molární frakce W, X, Y a Z,
 35 h znamená číslo od 1 do 2,5 a
 (a+b+c+d) je rovno 1.

2. Kompozice podle nároku 1, **v y z n a ě n á t í m**, že obsahuje anorganické porézní
 40 materiály, mající hexagonální uspořádání pórů stejné velikosti s průměrem nejméně 1,3 nm
 a vykazující po kalcinaci hexagonální difrakční elektronový diagram s hodnotou d_{100} větší než
 1,8 nm.

3. Kompozice podle nároku 2, **v y z n a ě n á t í m**, že krystalický materiál má po
 45 kalcinaci rentgenogram s alespoň jedním píkem, jehož vzdálenost d odpovídá hodnotě d_{100}
 elektronového difrakčního diagramu.

4. Kompozice podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě n á t í m**, že krystalický materiál má
 po kalcinaci rentgenogram se dvěma píky v polohách vzdálenosti d větší než 1,0 nm, přičemž
 50 jeden z těchto píků je v poloze vzdálenosti d větší než 1,8 nm a žádné píky s relativní intenzitou
 větší než 20 % intenzity nejsilnějšího píku nejsou v poloze vzdálenosti d menší než 1,0 nm.

5. Kompozice podle nároku 4, **v y z n a ě n á t í m**, že materiál nemá žádné píky s relativní intenzitou větší než 10 % intenzity nejsilnějšího píku v poloze vzdálenosti d menší než 1,0 nm.
- 5 6. Kompozice podle nároku 1, **v y z n a ě n á t í m**, že součet (a+b+c) je větší než d a h je rovno 2.
7. Kompozice podle nároku 1, **v y z n a ě n á t í m**, že W znamená kobalt, X znamená hliník, Y znamená křemík a Z znamená fosfor.
- 10 8. Kompozice podle nároku 6, **v y z n a ě n á t í m**, že a a d znamenají nulu a h je rovno dvěma.
- 15 9. Kompozice podle nároku 1, **v y z n a ě n á t í m**, že X znamená hliník a Y znamená křemík.
10. Způsob přípravy kompozice podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě n ý t í m**, že se provede krystalizace při teplotě 25 až 250 °C a po dobu 5 minut až 14 dnů reakční směsi, mající následující složení, vyjádřené molárními poměry oxidů
- 20
- | | |
|---|--------------|
| X_2O_3/YO_2 | až 0,5 |
| $X_2O_3/(YO_2+Z_2O_5)$ | 0,1 až 100 |
| $X_2O_3/(YO_2+WO+Z_2O_5)$ | 0,1 až 100 |
| rozpouštědlo/($YO_2+WO+Z_2O_5+X_2O_3$) | 1 až 100 |
| 25 OH^-/YO_2 | až 10 |
| $(M_{2/e}O+R_{2/f}O)/(YO_2+WO+Z_2O_5+X_2O_3)$ | 0,01 až 20 |
| $M_{2/e}O/(YO_2+WO+Z_2O_5+X_2O_3)$ | až 10 |
| $R_{2/f}O/(YO_2+WO+Z_2O_5+X_2O_3)$ | 0,01 až 2,0, |
- 30 kde e a f znamenají střední valence M a R, rozpouštědlo znamená alkohol nebo diol s 1 až 6 uhlíkovými atomy nebo vodu, a R znamená organické řídící činidlo obecného vzorce $R_1R_2R_3R_4Q^+$, ve kterém Q znamená dusík nebo fosfor a nejméně jeden z R_1 , R_2 , R_3 a R_4 znamená arylovou nebo alkylovou skupinu, obsahující 6 až 36 uhlíkových atomů, a každý ze zbývajících R_1 , R_2 , R_3 a R_4 je zvolen z množiny, zahrnující atom vodíku a alkylovou skupinu, obsahující 1 až
- 35 5 uhlíkových atomů.
11. Způsob podle nároku 10, **v y z n a ě n ý t í m**, že se jako výchozí směs, určená k provedení krystalizace, použije směs, mající následující složení, vyjádřené molárními poměry oxidů
- 40
- | | |
|---|--------------|
| X_2O_3/YO_2 | 0,001 až 0,5 |
| $X_2O_3/(YO_2+Z_2O_5)$ | 0,1 až 20 |
| $X_2O_3/(YO_2+WO+Z_2O_5)$ | 0,1 až 20 |
| rozpouštědlo/($YO_2+WO+Z_2O_5+X_2O_3$) | až 5 |
| 45 OH^-/YO_2 | až 5 |
| $(M_{2/e}O+R_{2/f}O)/(YO_2+WO+Z_2O_5+X_2O_3)$ | 0,05 až 5 |
| $M_{2/e}O/(YO_2+WO+Z_2O_5+X_2O_3)$ | až 5 |
| $R_{2/f}O/(YO_2+WO+Z_2O_5+X_2O_3)$ | 0,03 až 1,0. |
- 50 12. Způsob podle nároku 10 nebo 11, **v y z n a ě n ý t í m**, že organické řídící činidlo je zvoleno z množiny, zahrnující cetyltrimethylamoniovou, cetyltrimethylfosfoniovou, oktadecyltrimethylfosfoniovou, benzyltrimethylamoniovou, cetylpyridiniovou, myristyltrimethyl-

amoniovou, decyltrimethylamoniovou, dodecyltrimethylamoniovou a dimethyldidodecylamoniovou sloučeninu.

5 13. Způsob podle nároku 10 nebo 11, **v y z n a ě n ý t í m**, že R zahrnuje dodatečné organické řídicí činidlo, které má stejný vzorec jako prvně uvedené organické řídicí činidlo, přičemž však každý z R_1 , R_2 , R_3 a R_4 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu, obsahující 1 až 5 uhlíkových atomů.

10 14. Způsob podle nároku 13, **v y z n a ě n ý t í m**, že dodatečné organické řídicí činidlo je zvoleno z množiny, zahrnující tetramethylamoniovou, tetraethylamoniovou, tetrapropylamoniovou a tetrabutylamoniovou sloučeninu.

15 15. Způsob podle nároku 10 nebo 11, **v y z n a ě n ý t í m**, že R zahrnuje pomocnou organickou látku, zvolenou z množiny, zahrnující aromatické uhlovodíky a aminy, obsahující 5 až 20 uhlíkových atomů, a jejich halogenem a alkylovou skupinou, obsahující 1 až 14 uhlíkových atomů, substituované deriváty, cyklické a polycyklické alifatické uhlovodíky a aminy, obsahující 5 až 20 uhlíkových atomů, a jejich halogenem a alkylovou skupinou s 1 až 14 uhlíkovými atomy substituované deriváty, a přímé nebo rozvětvené alifatické uhlovodíky a aminy, obsahující 3 až 16 uhlíkových atomů, a jejich halogenem substituované deriváty.

20 16. Způsob podle nároku 15, **v y z n a ě n ý t í m**, že pomocnou organickou látkou je p-xylen, trimethylbenzen, triethylbenzen nebo triisopropylbenzen.

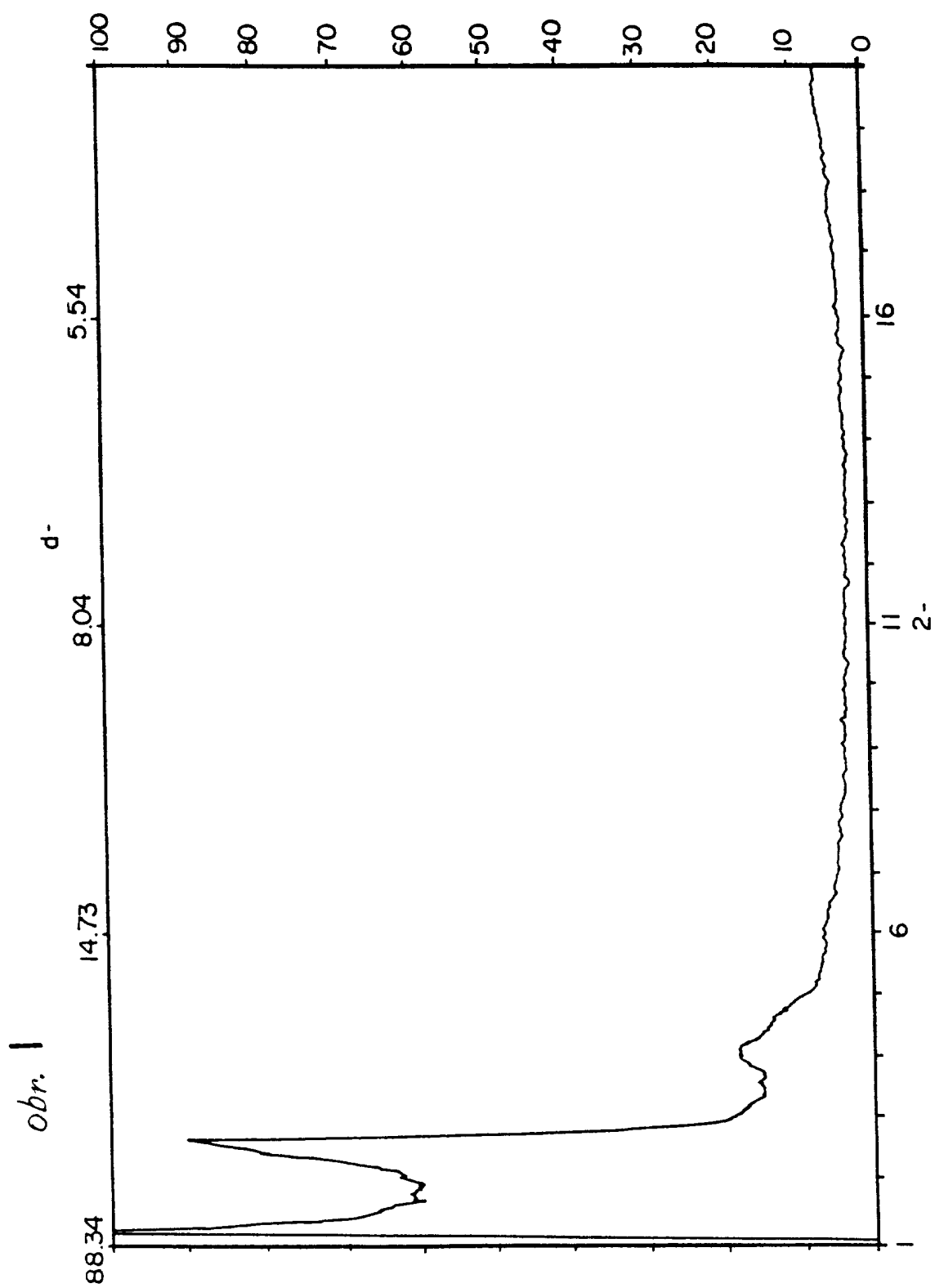
25 17. Způsob podle nároku 16, **v y z n a ě n ý t í m**, že molární poměr pomocná organická látka/ YO_2 je roven 0,05 až 20.

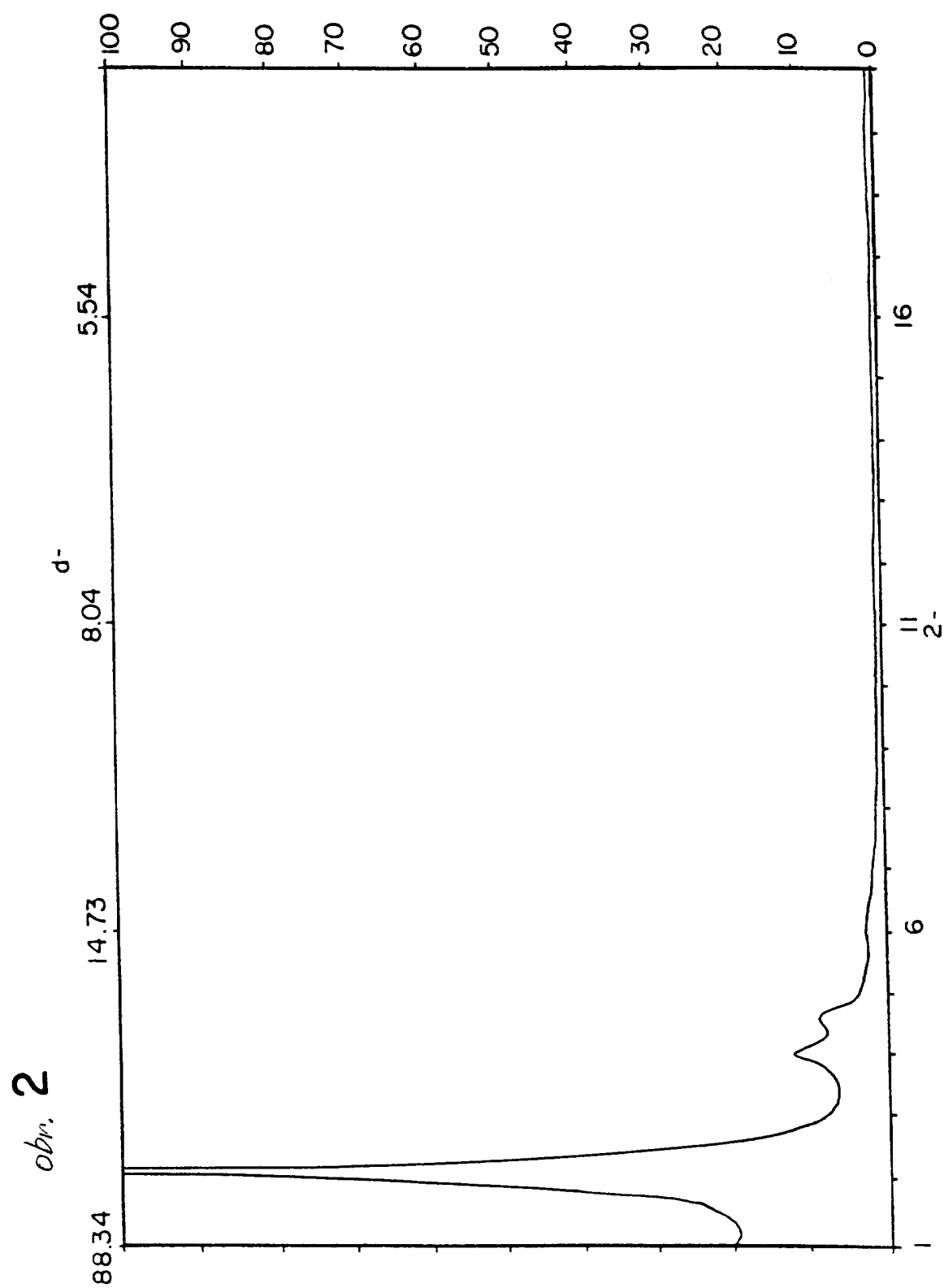
18. Způsob podle nároku 17, **v y z n a ě n ý t í m**, že molární poměr pomocná organická látka/organické řídicí činidlo nebo činidla je roven 0,02 až 100.

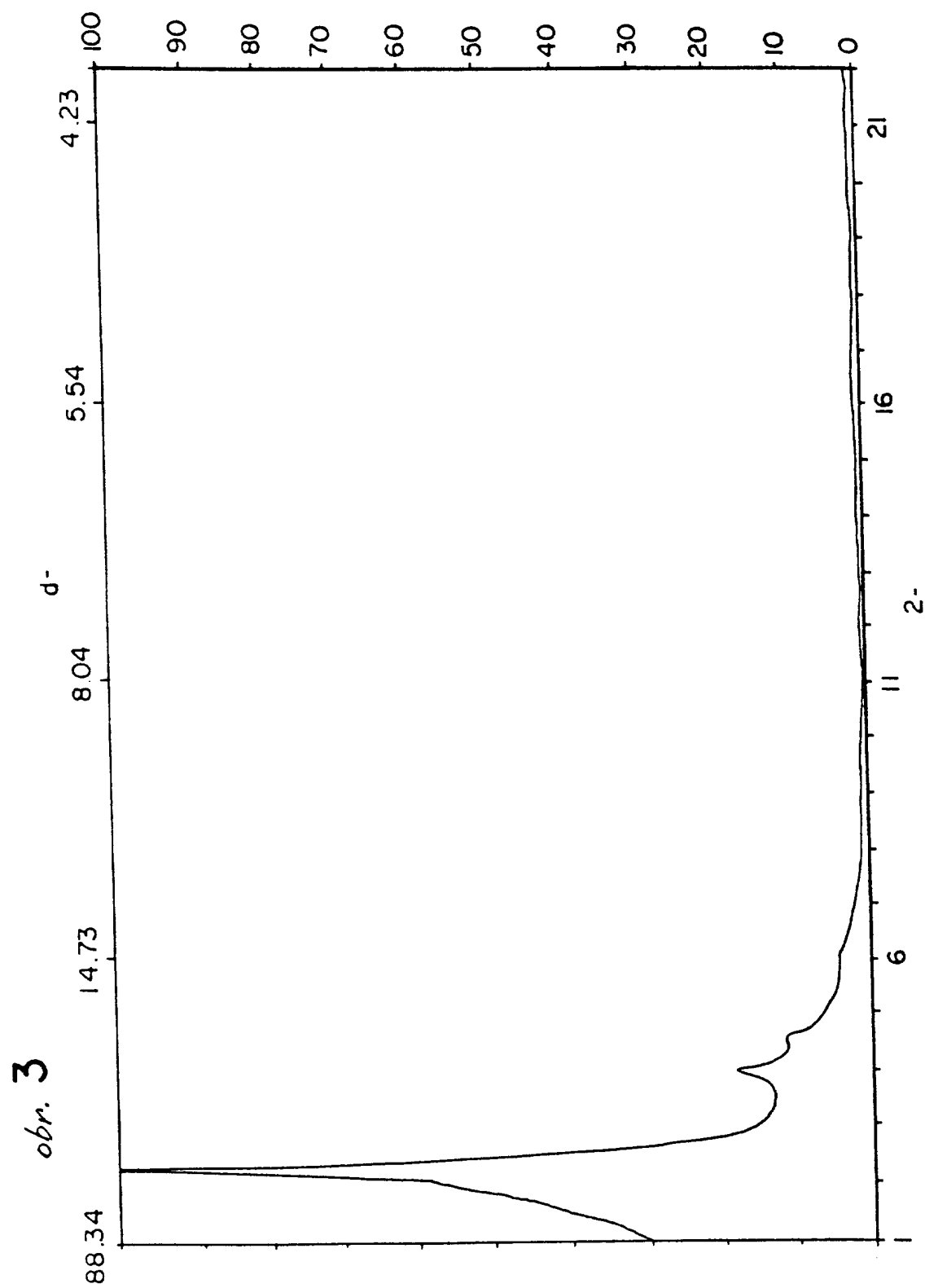
30 19. Způsob podle nároku 10, **v y z n a ě n ý t í m**, že krystalizace se provádí při teplotě 50 až 175 °C, při pH 9 až 14 a po dobu 5 až 300 hodin.

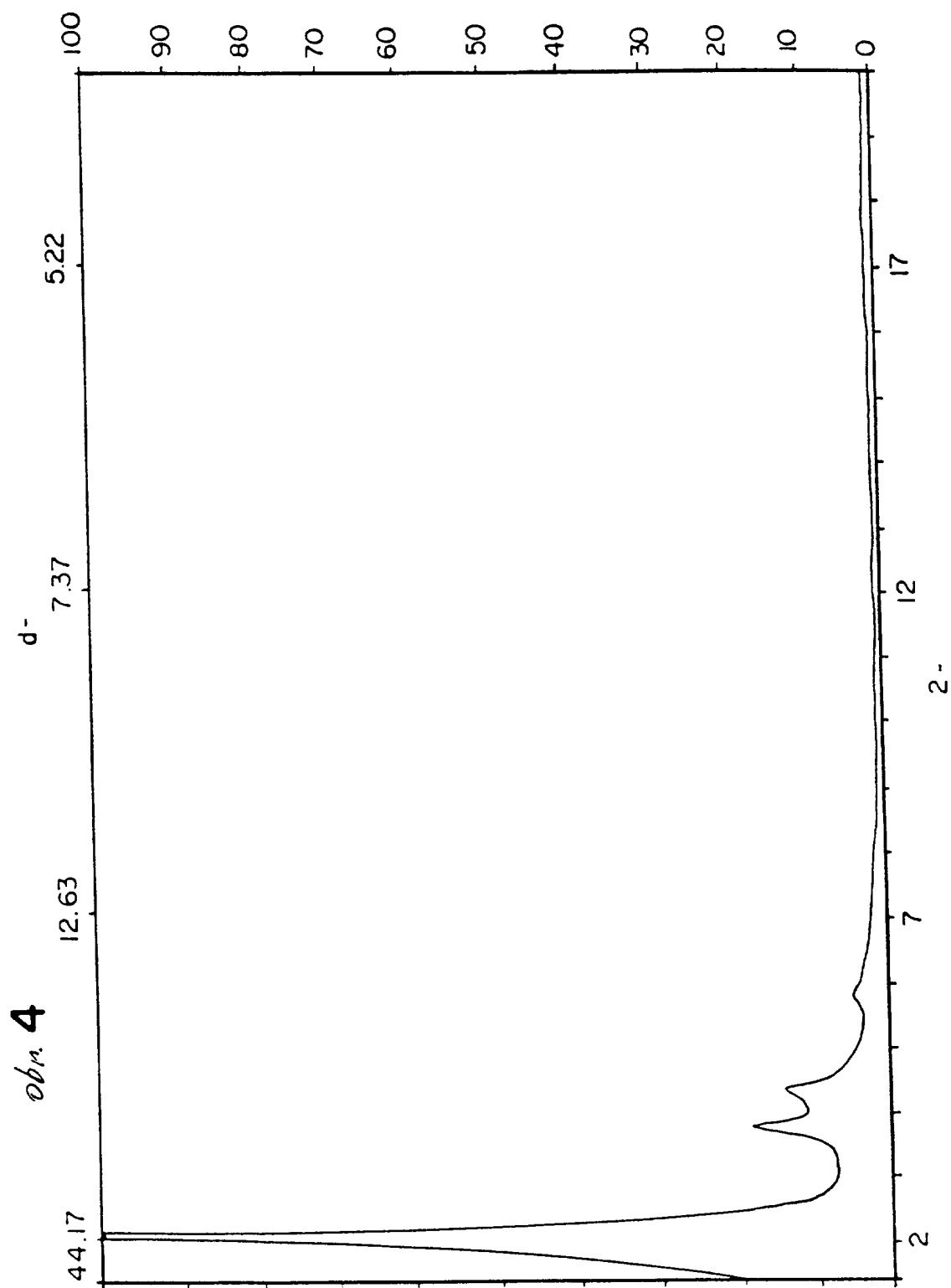
35

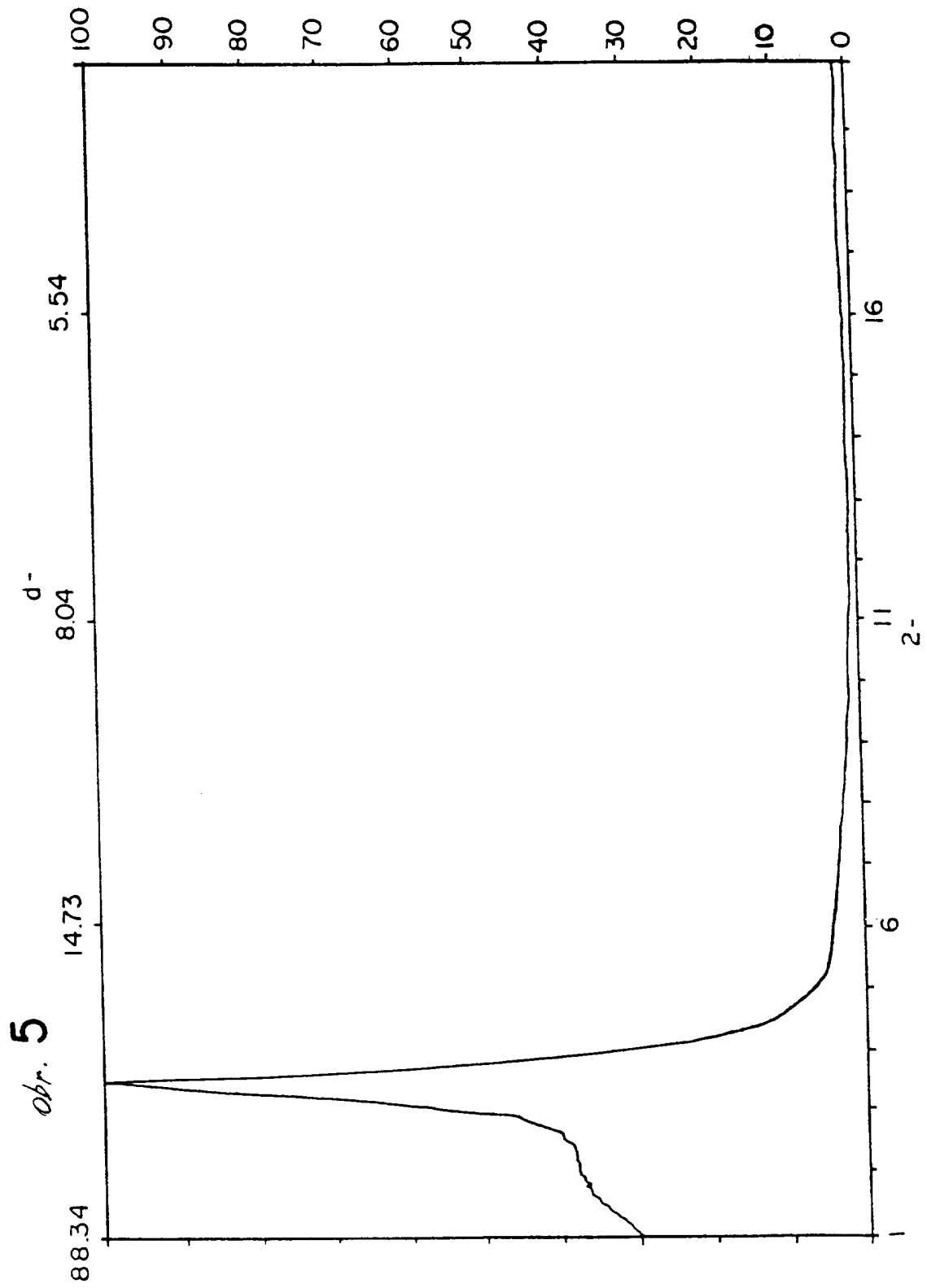
27 výkresů

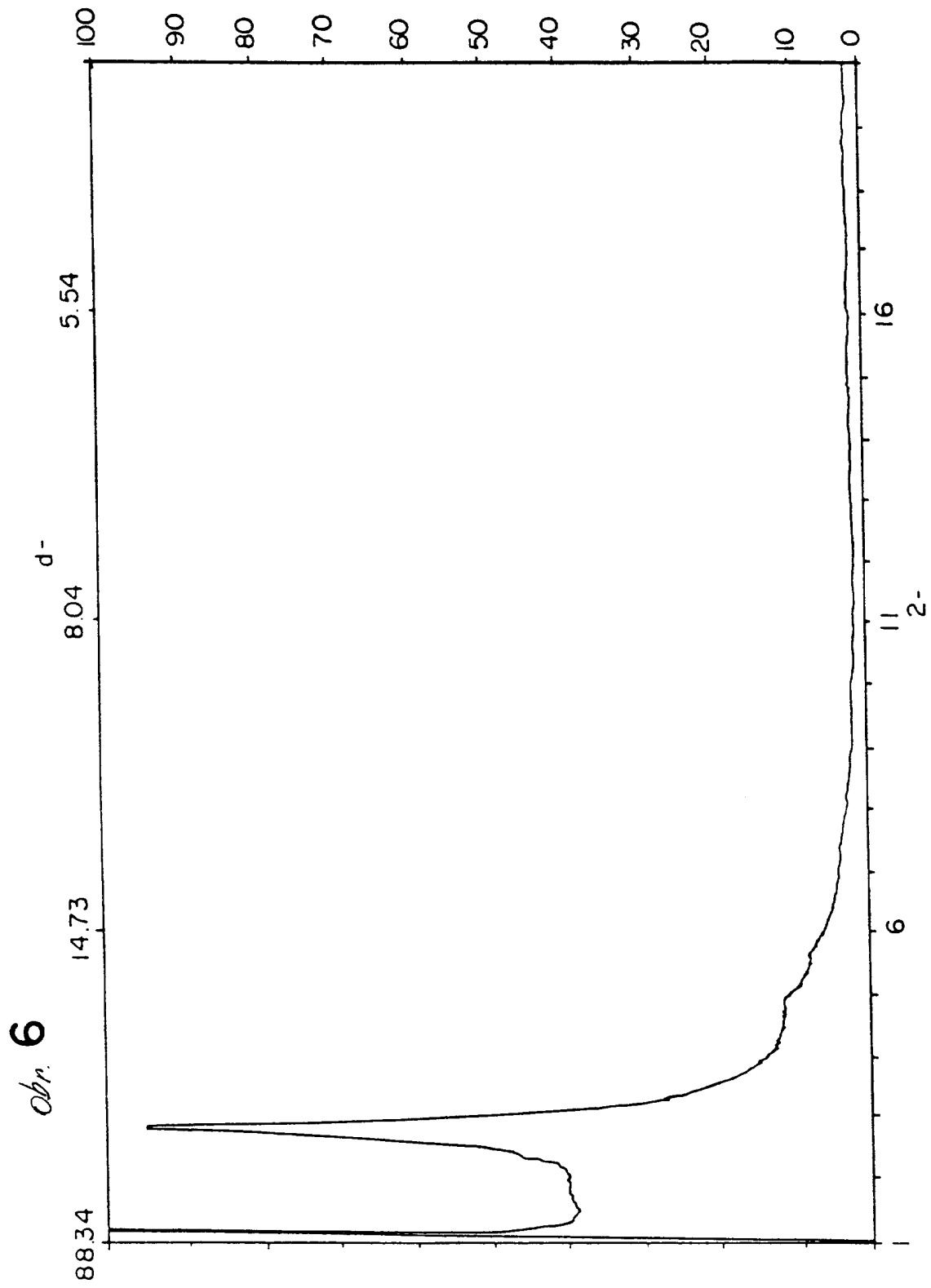


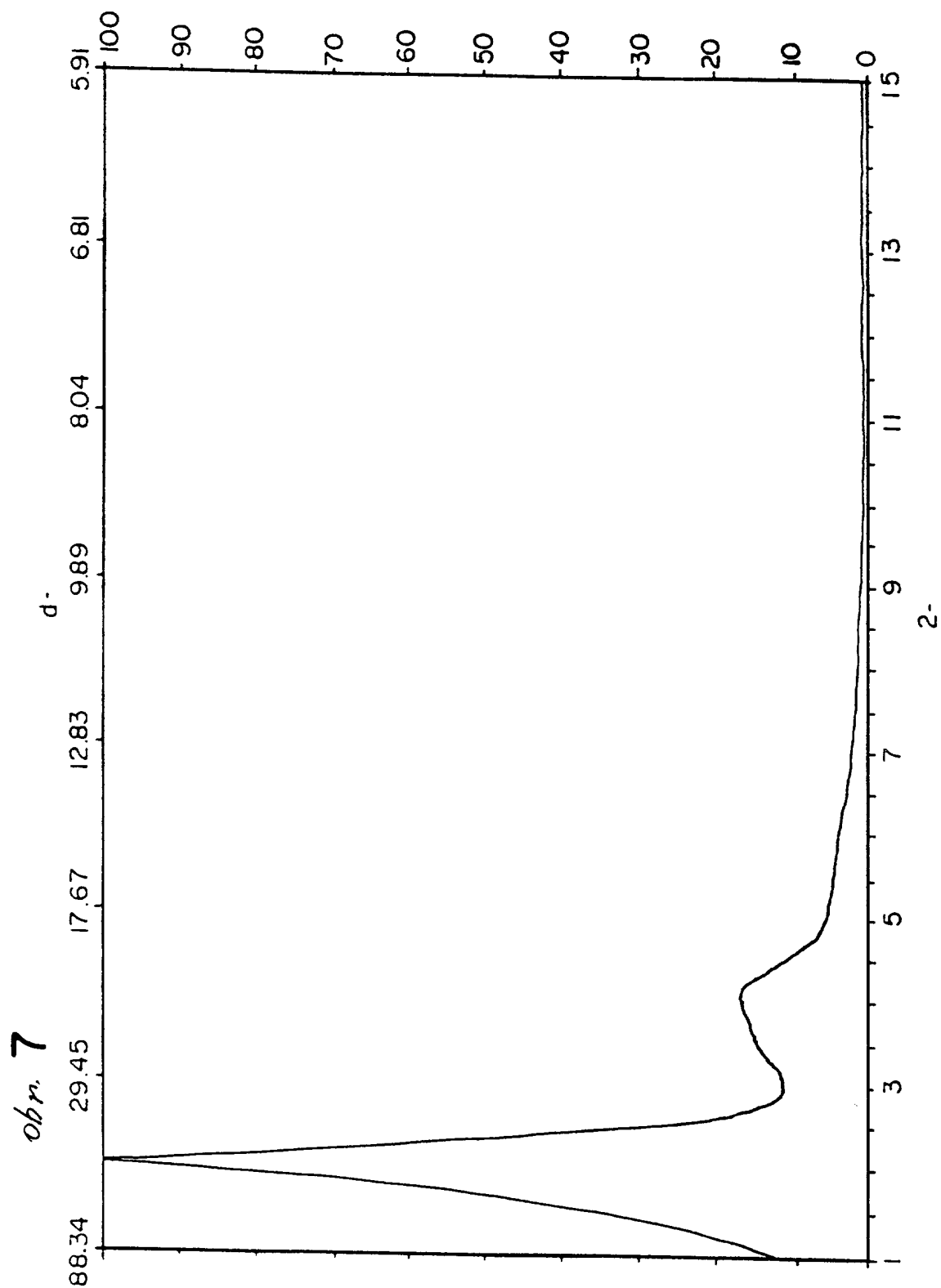


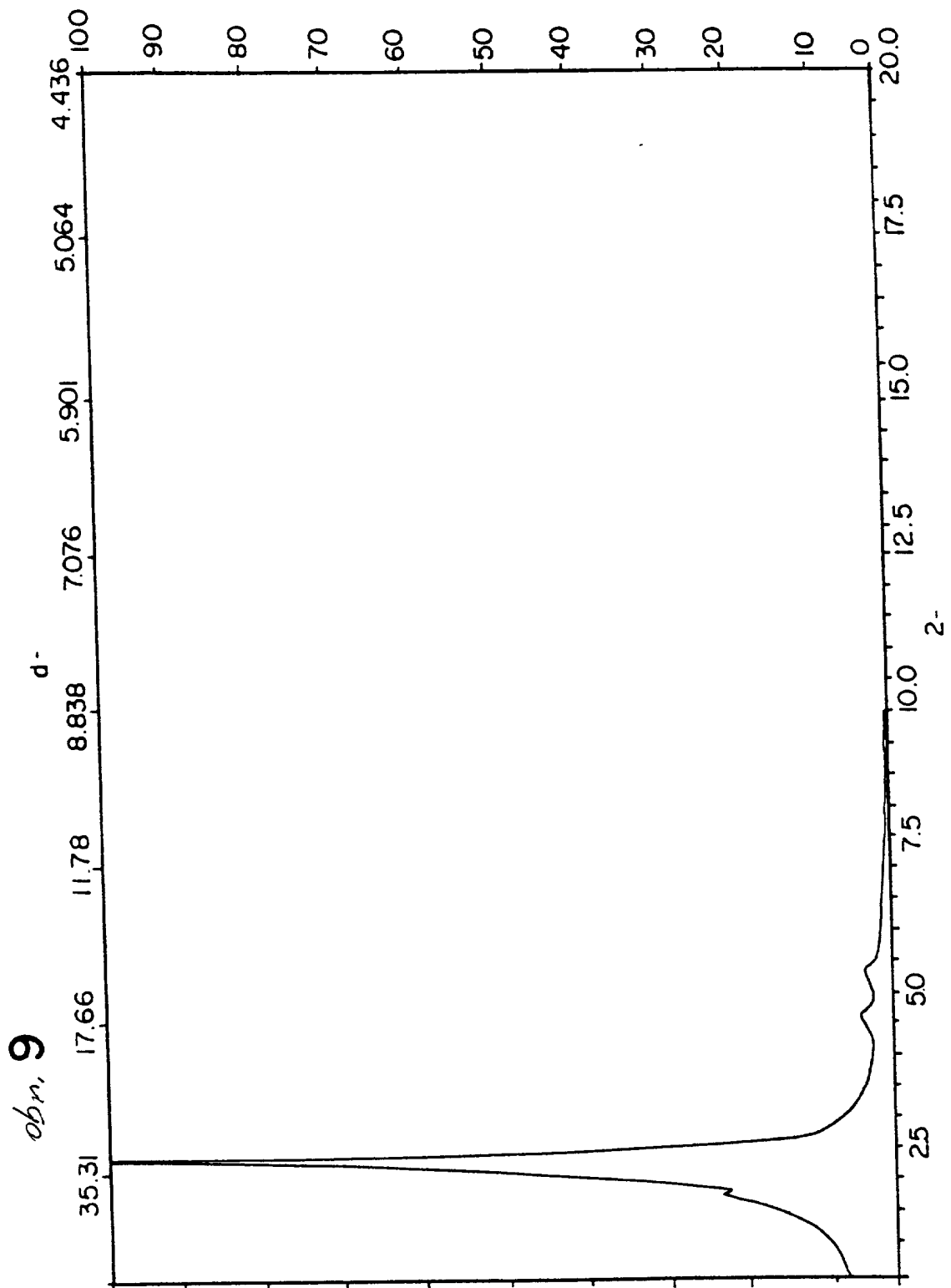


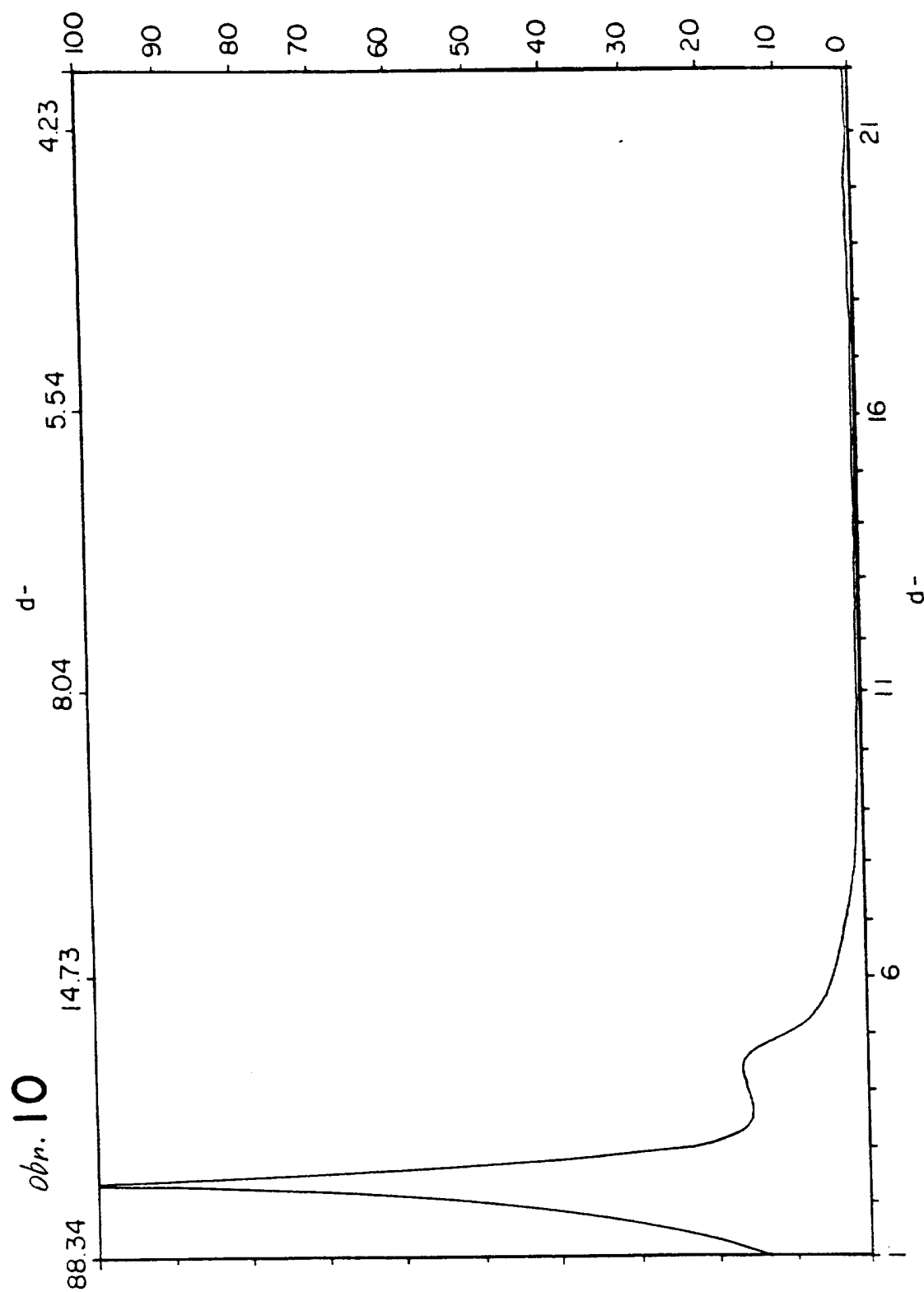


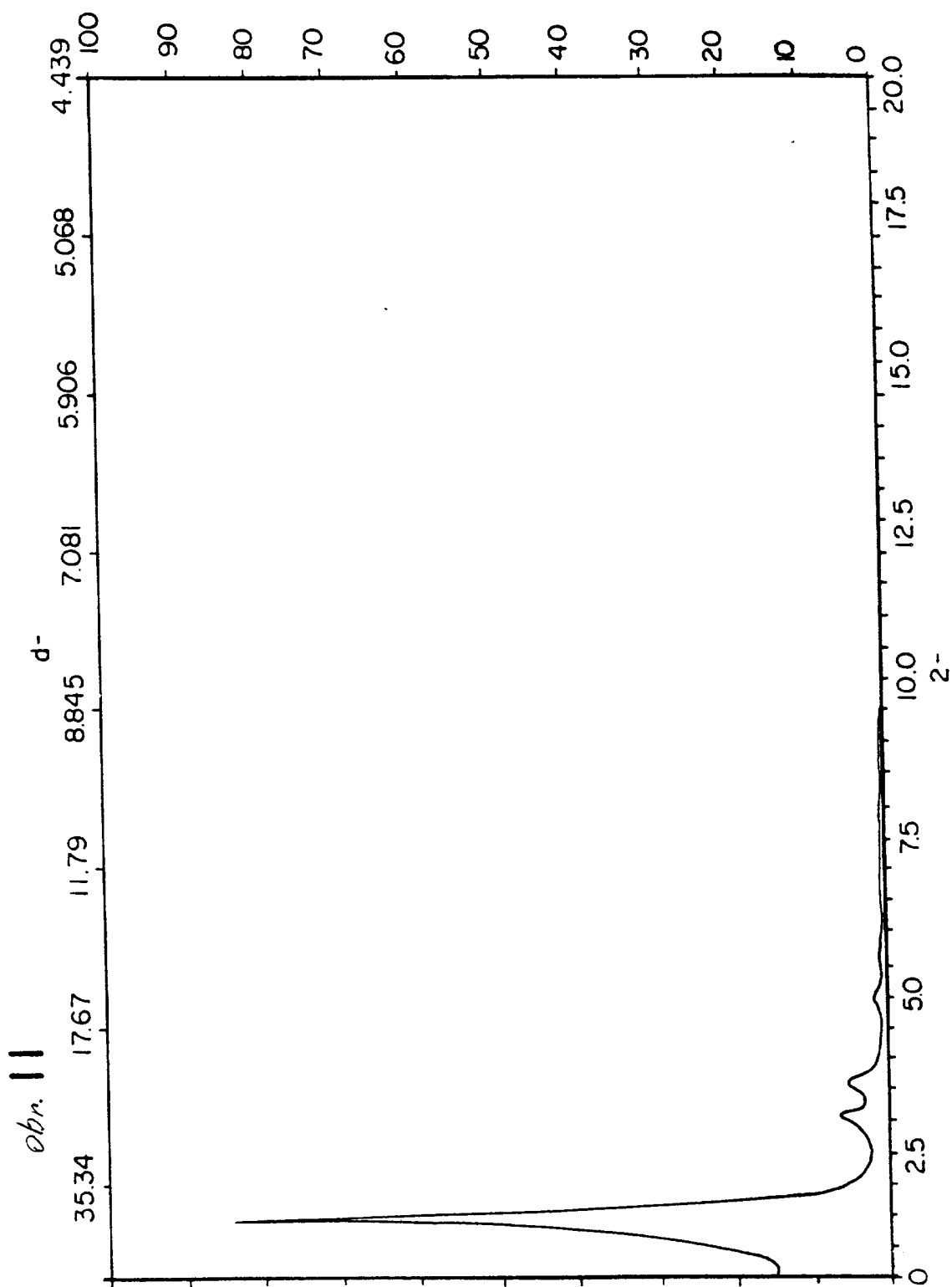


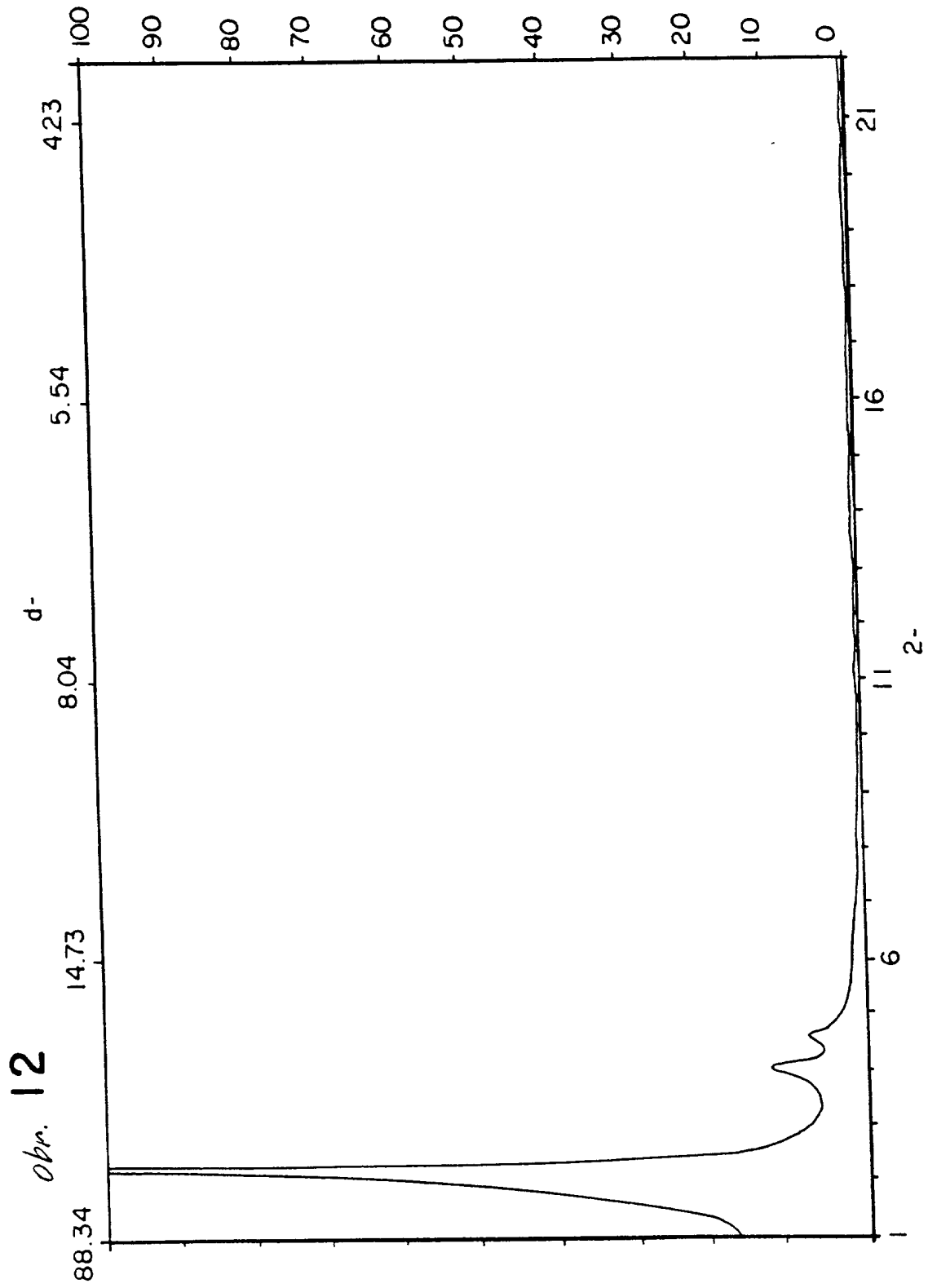


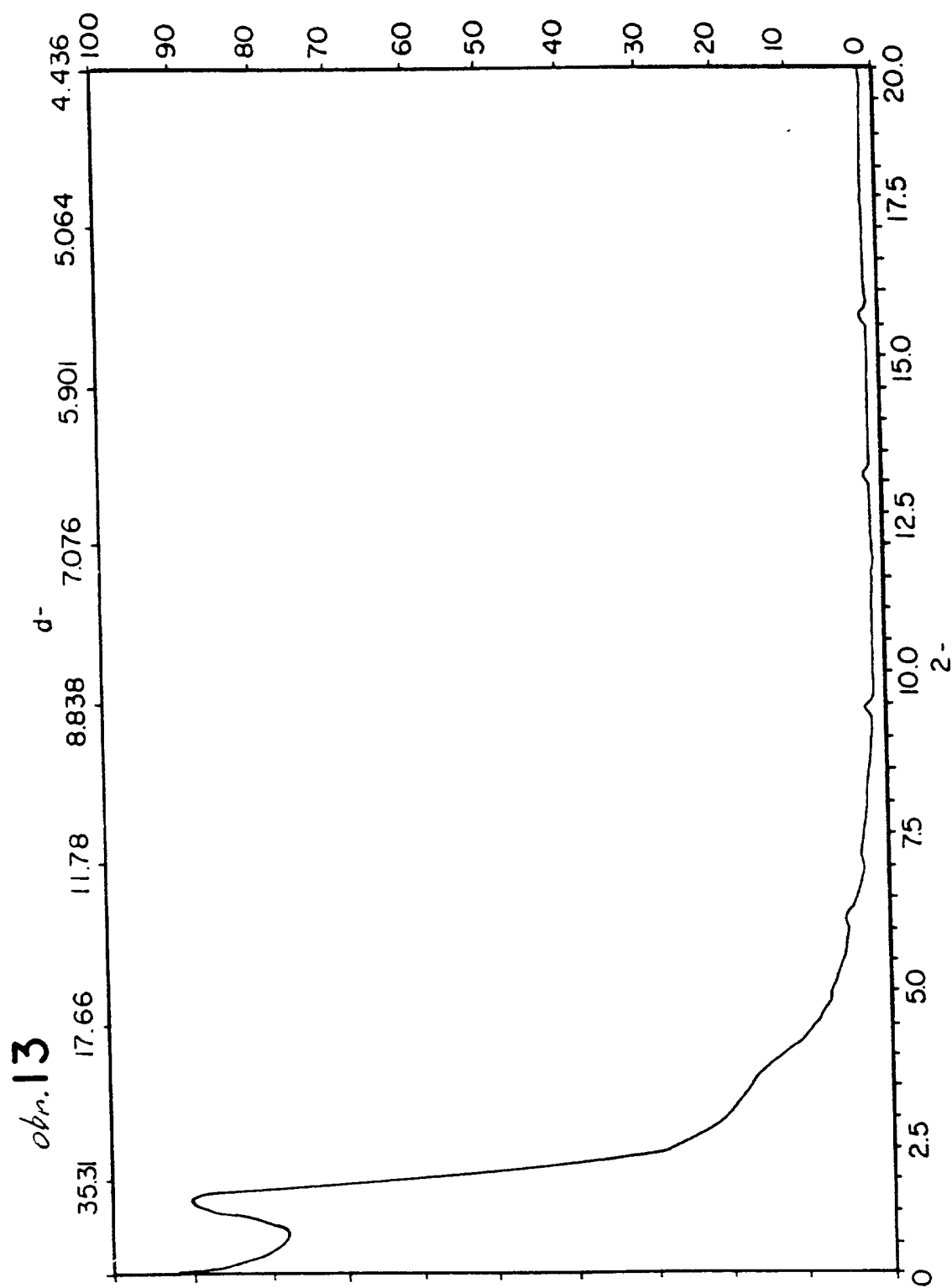


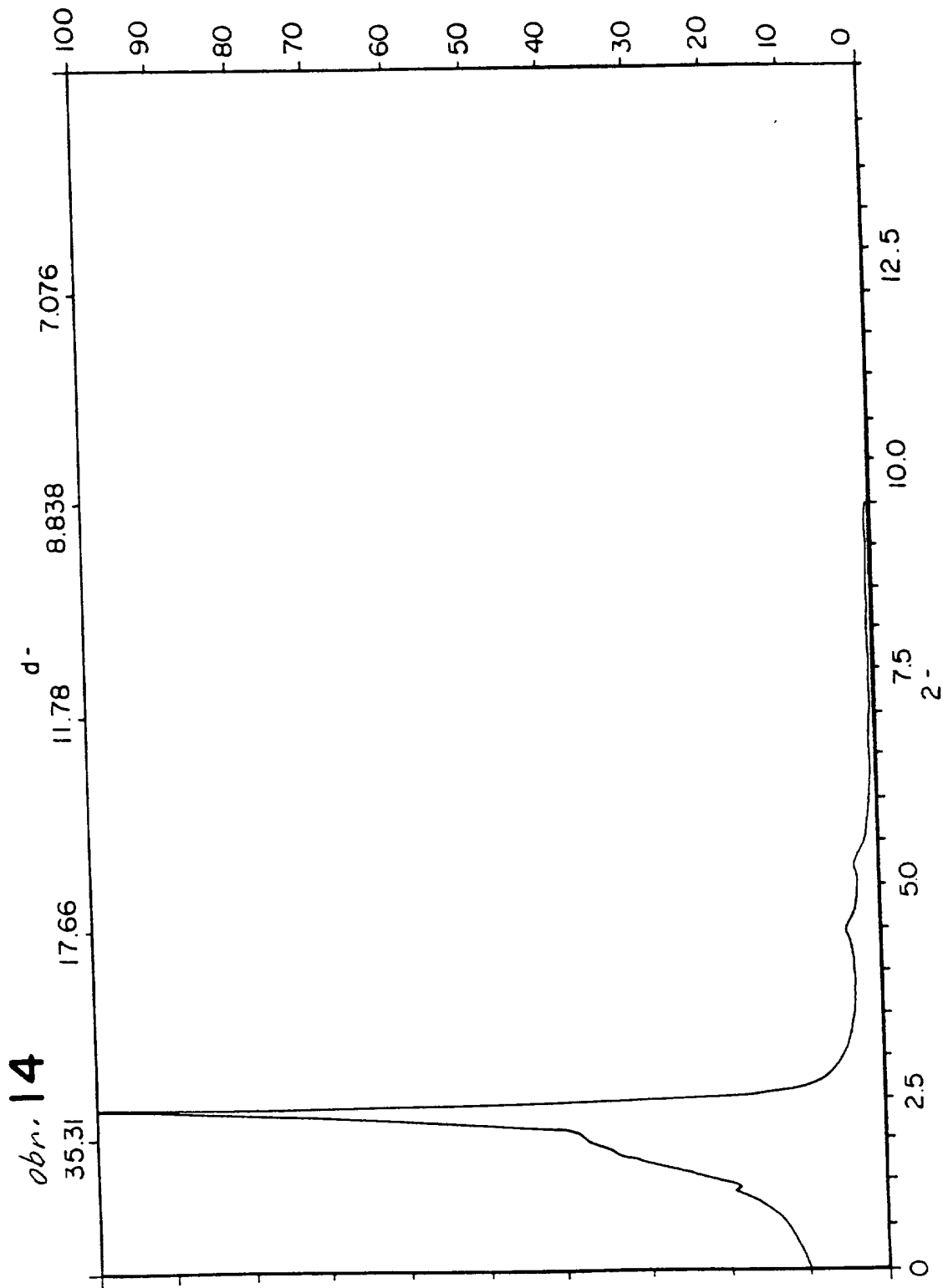


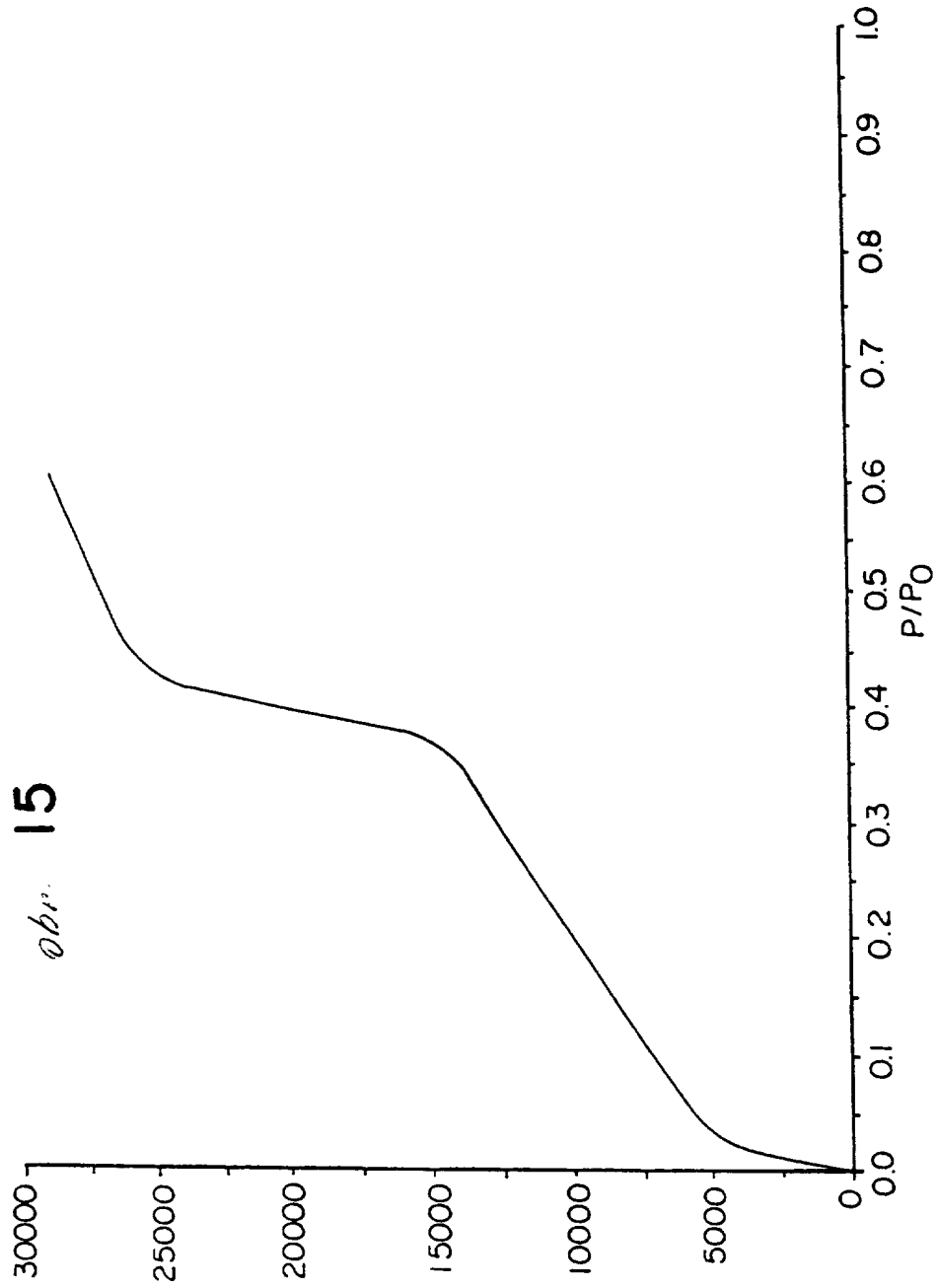






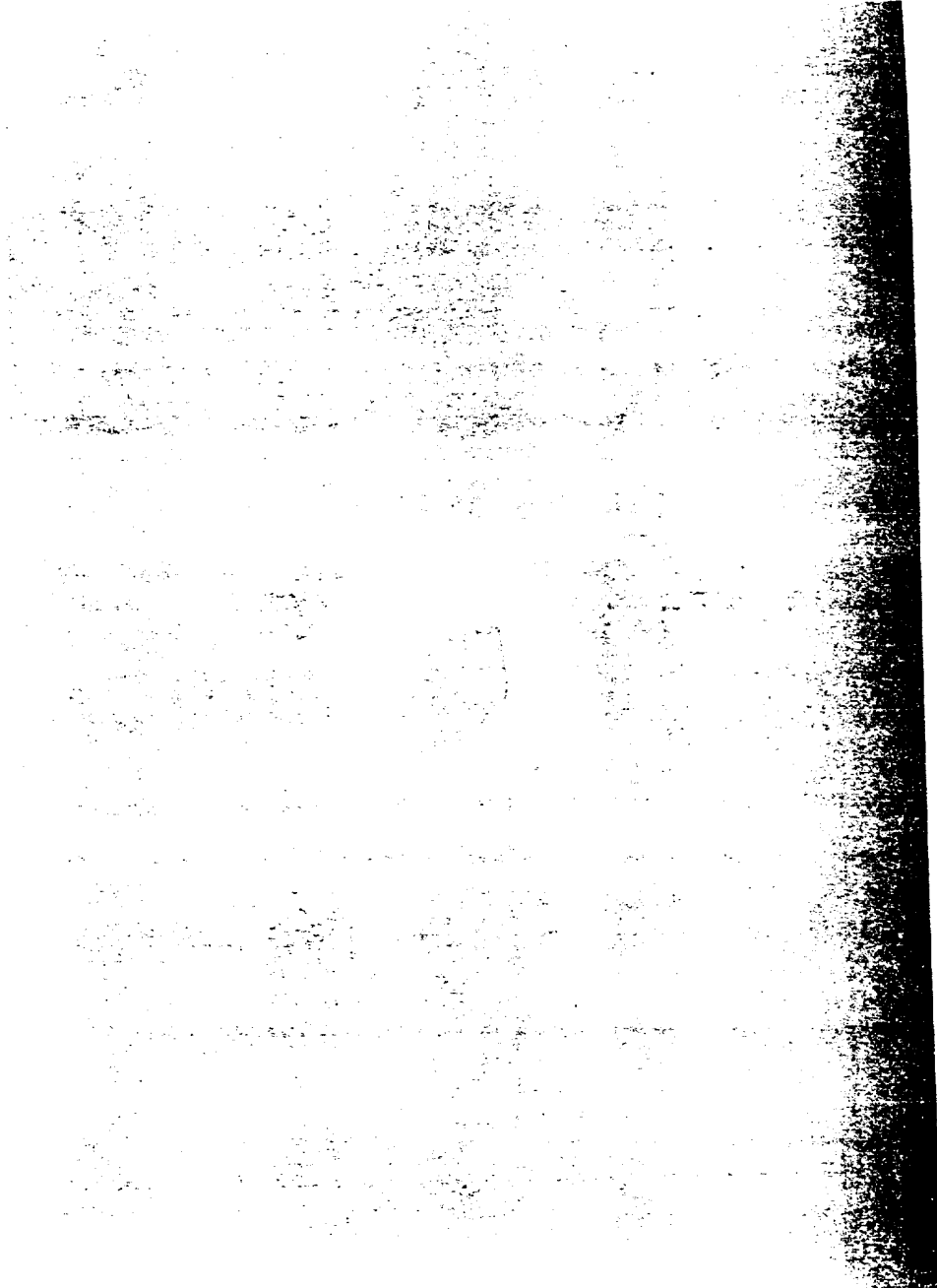




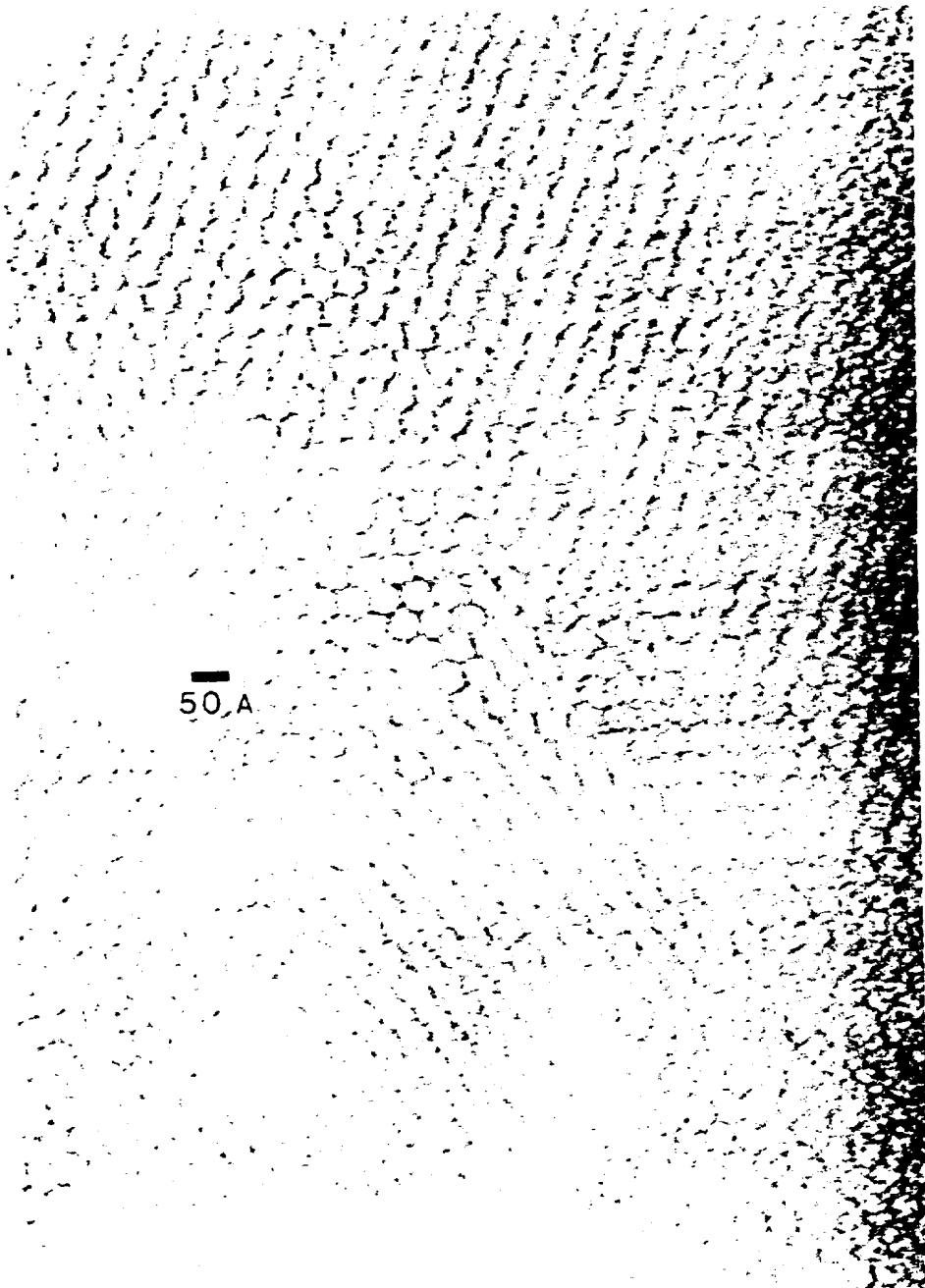


CZ 283517 B6

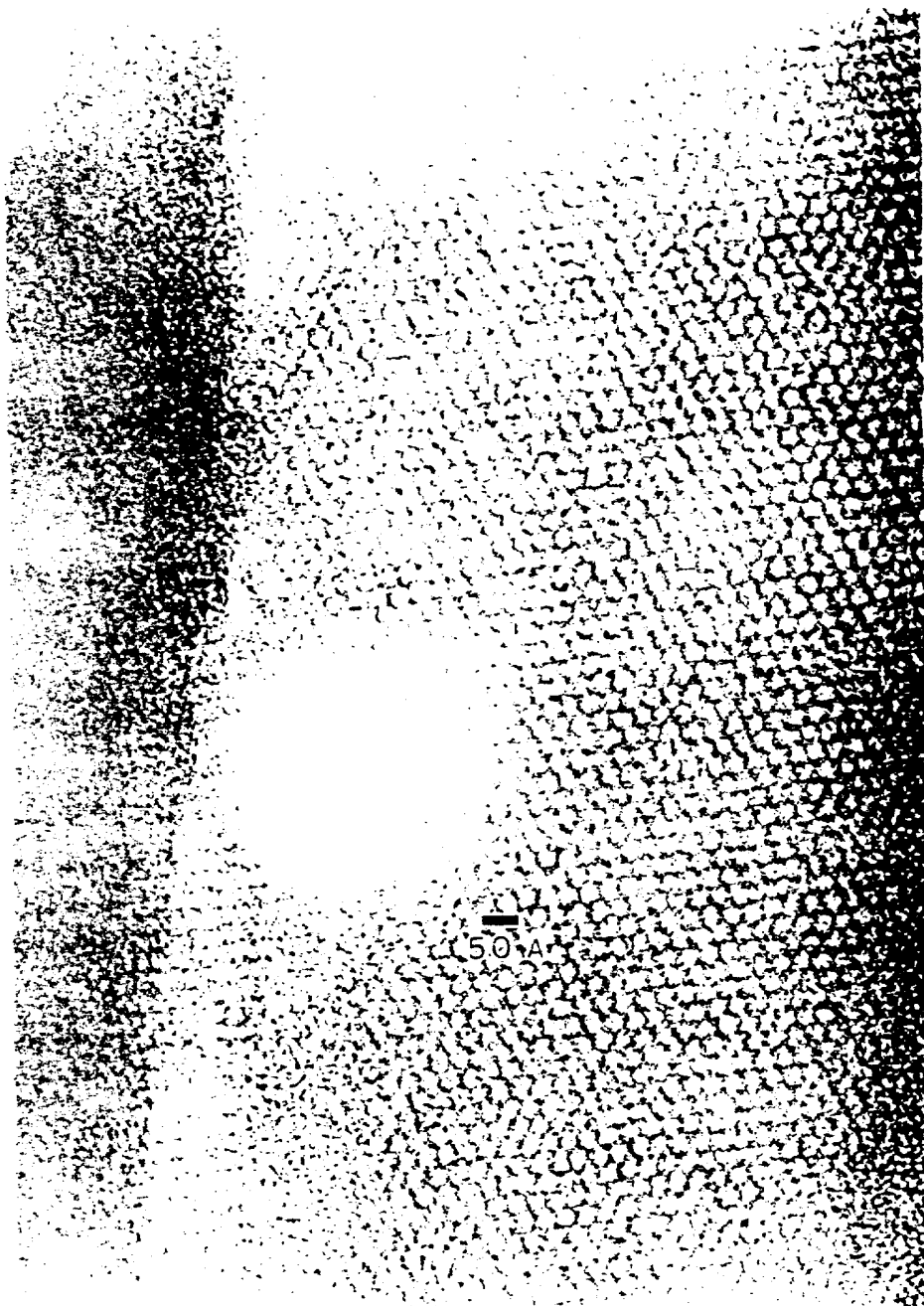
obr. 17



obr. 18

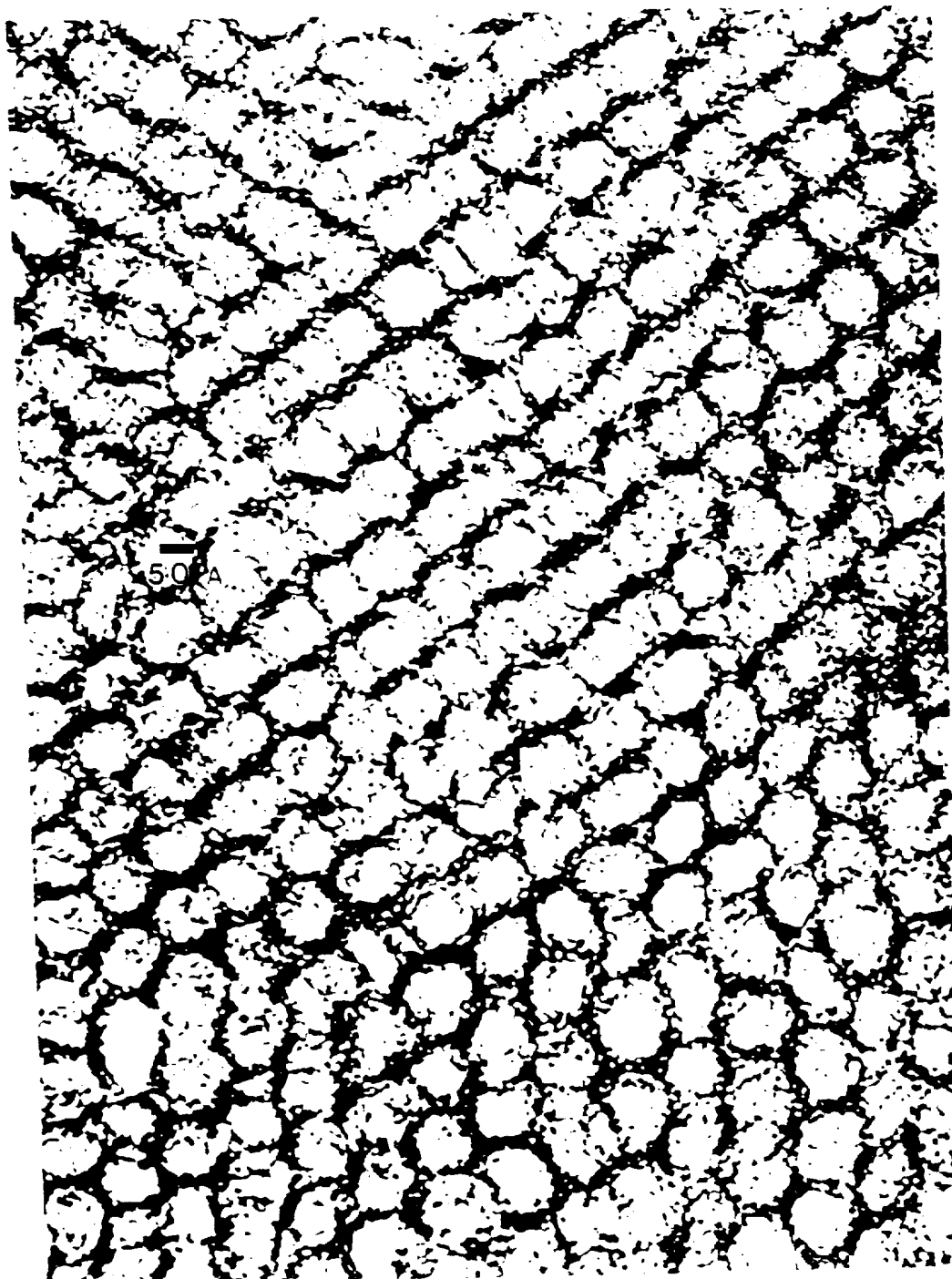


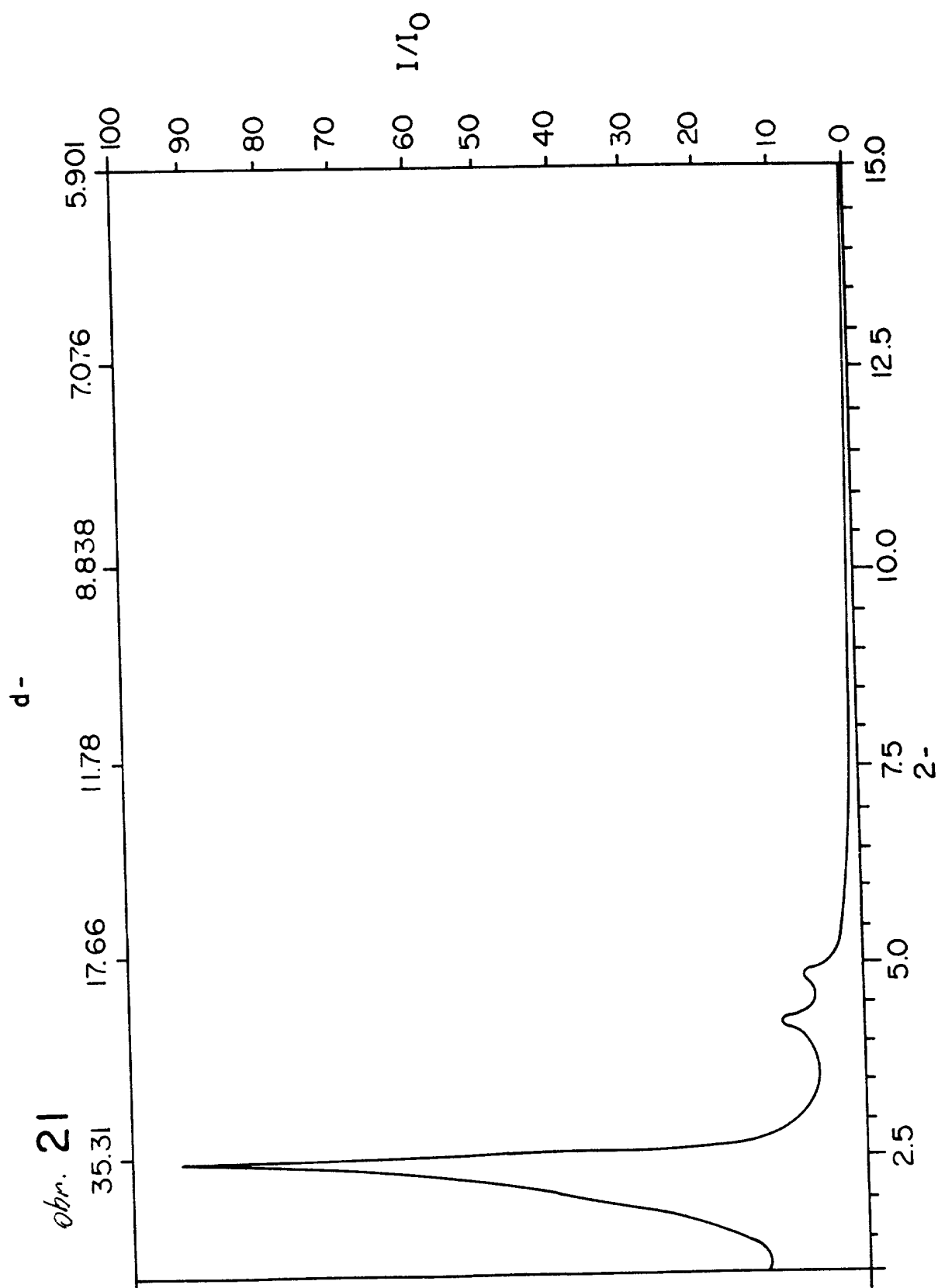
obr. 19

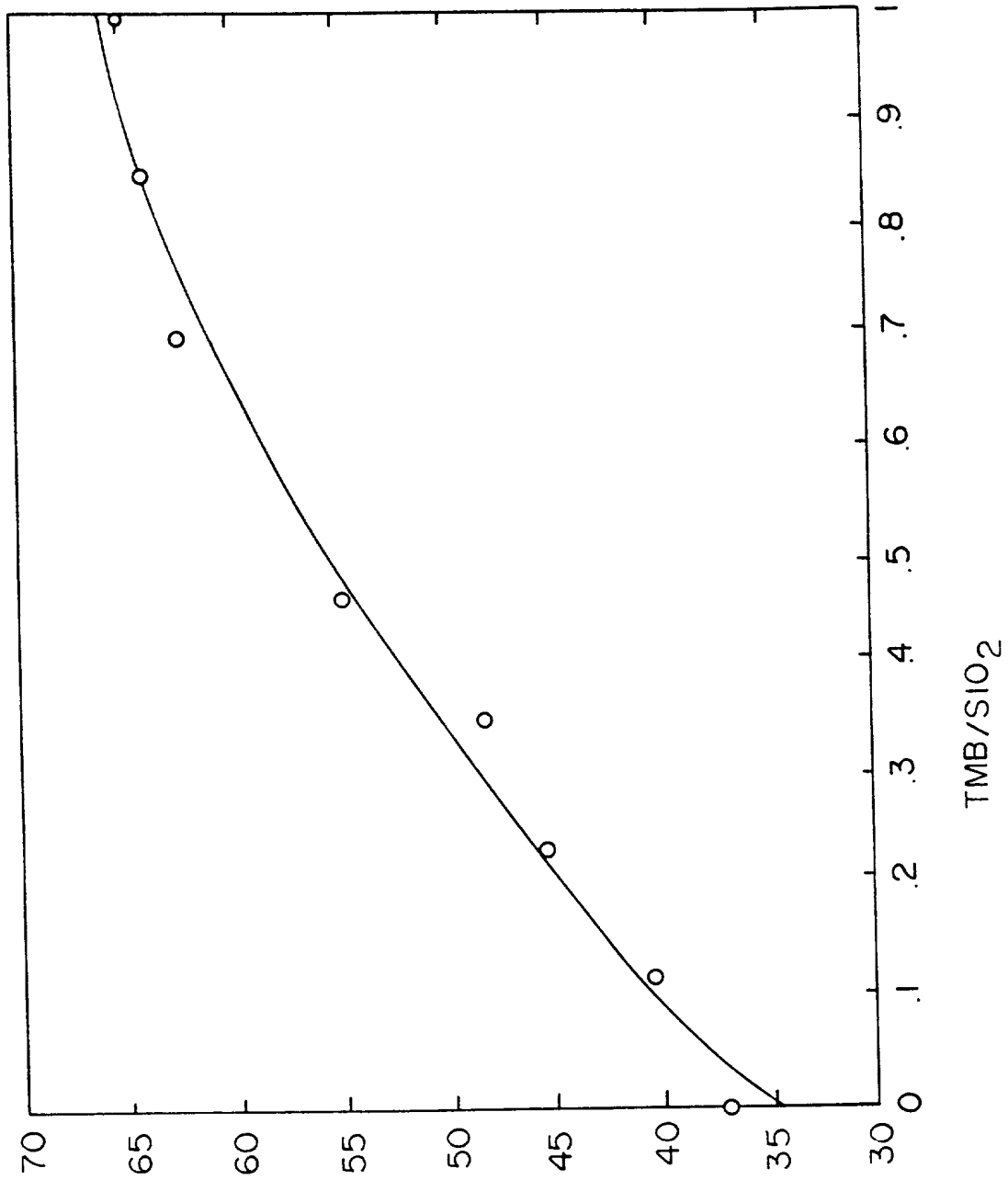


50-A

obr. 20

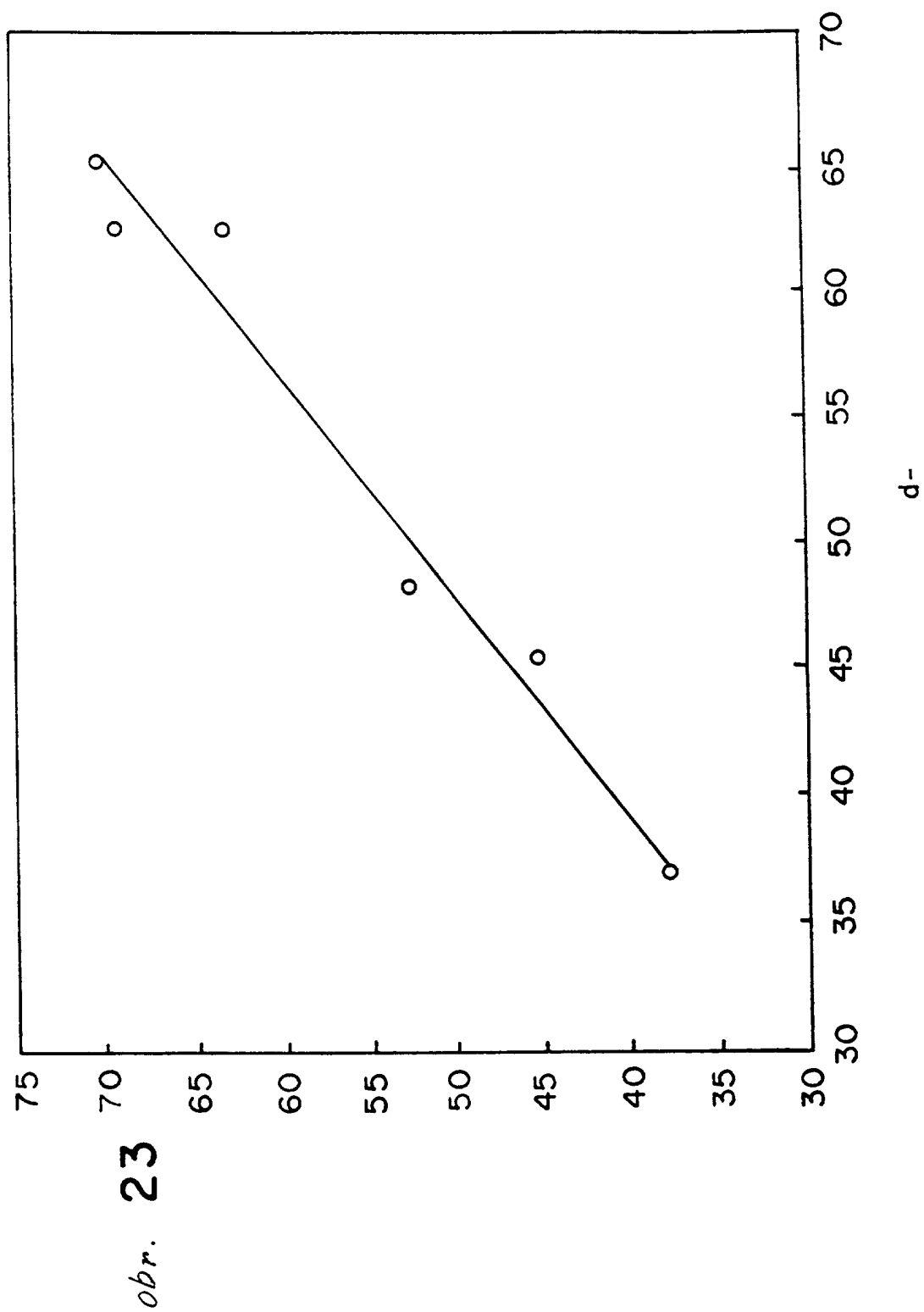


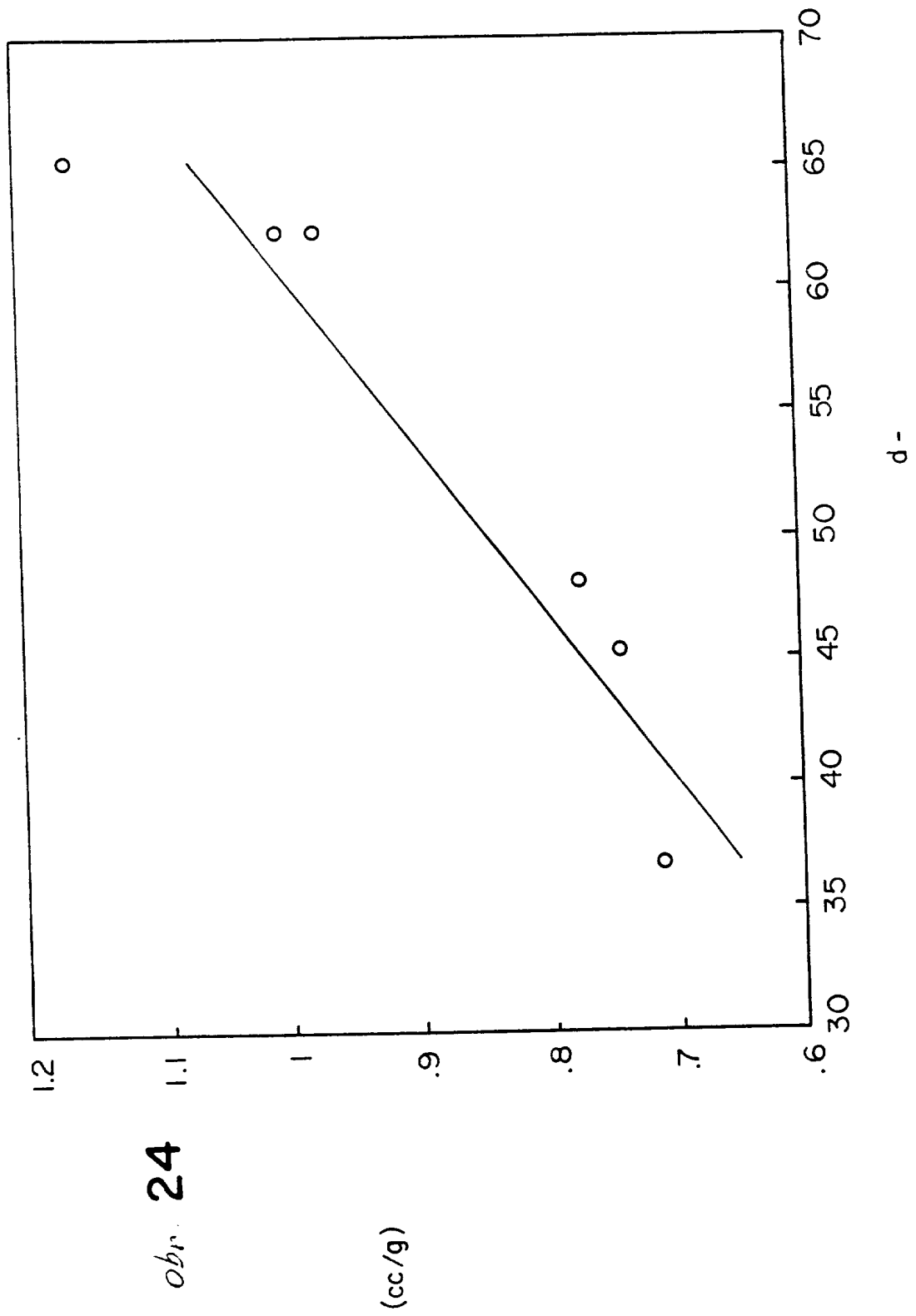




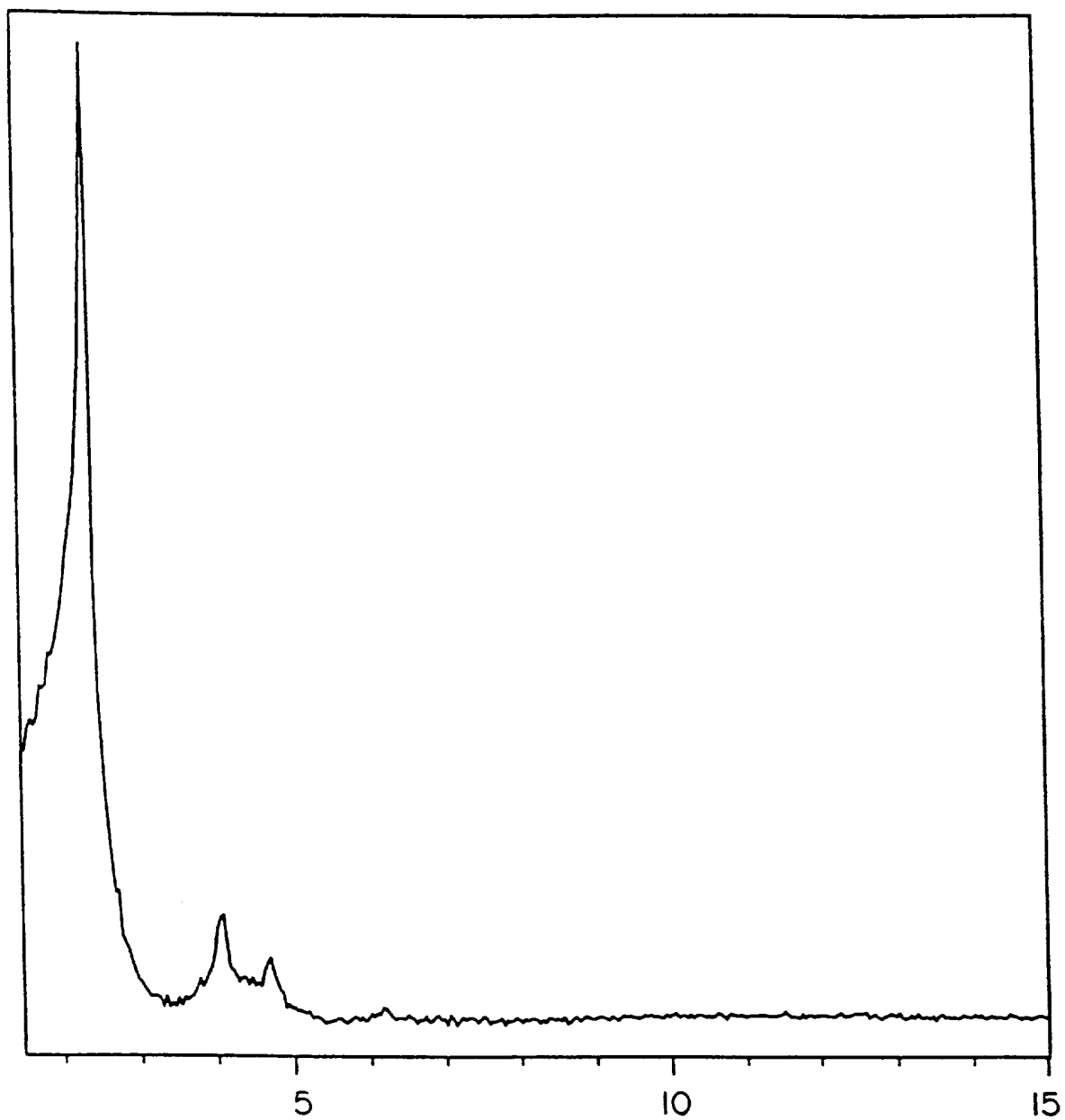
Obn. 22

d-



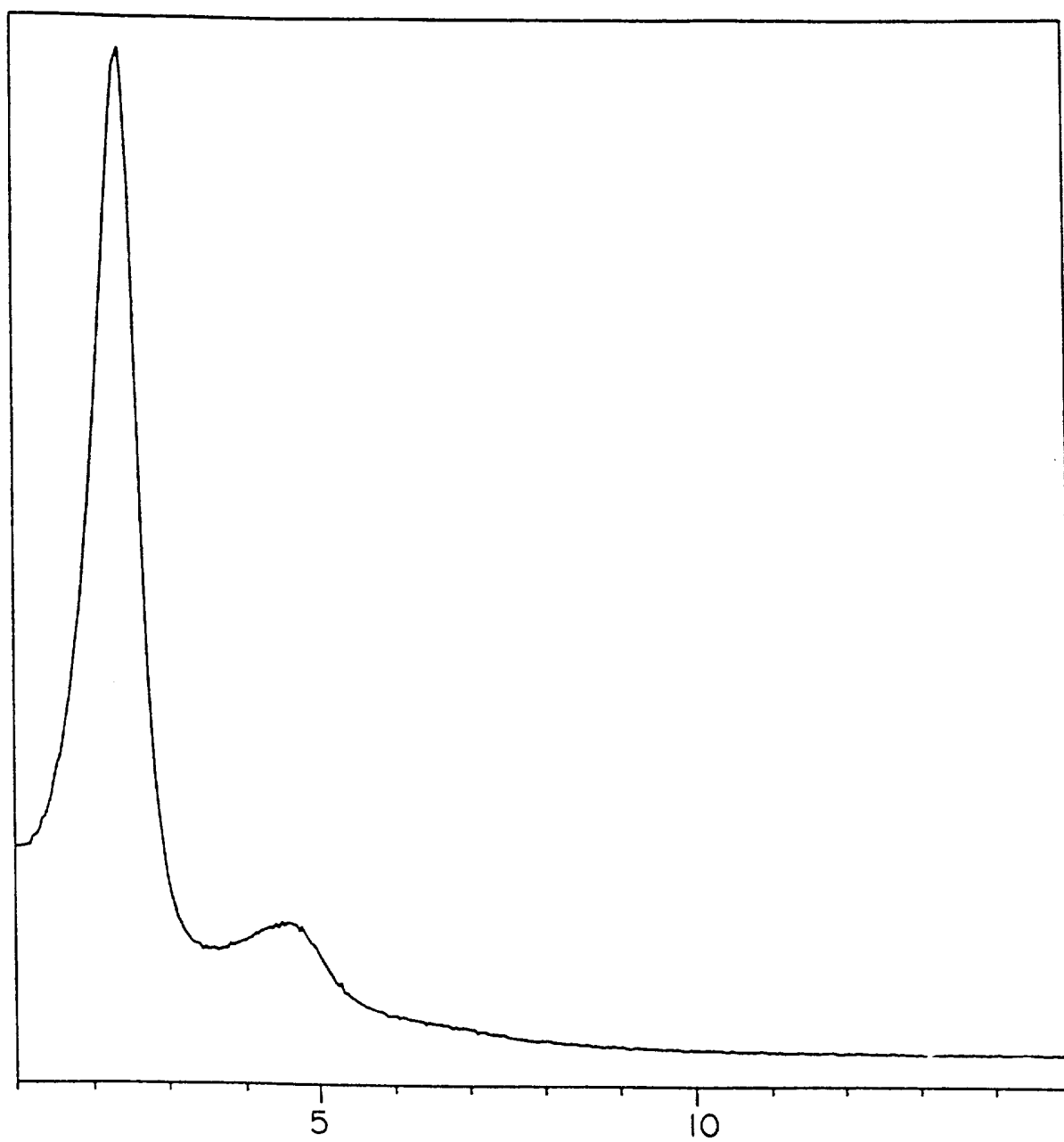


CZ 283517 B6



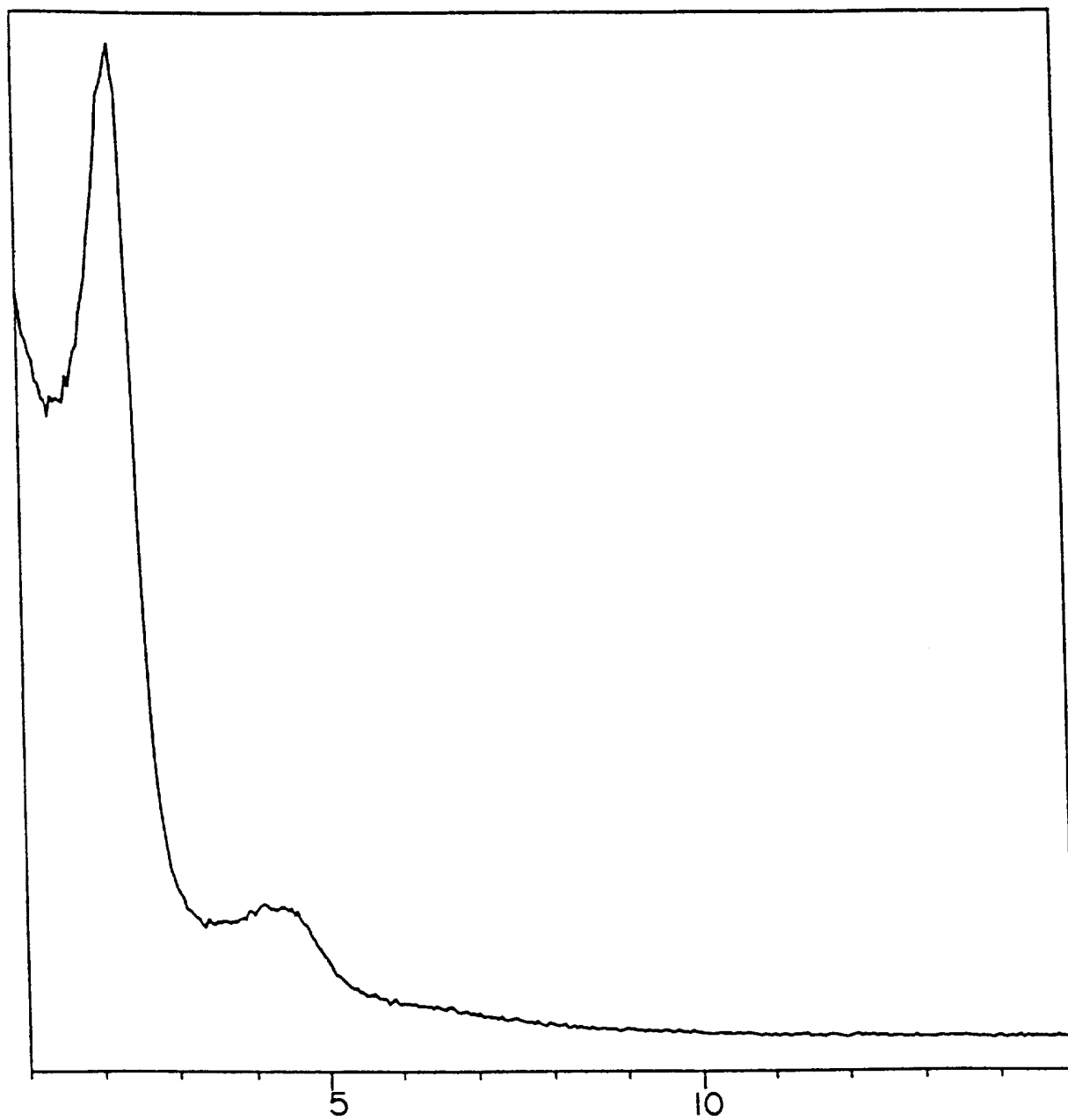
obr. 25

CZ 283517 B6

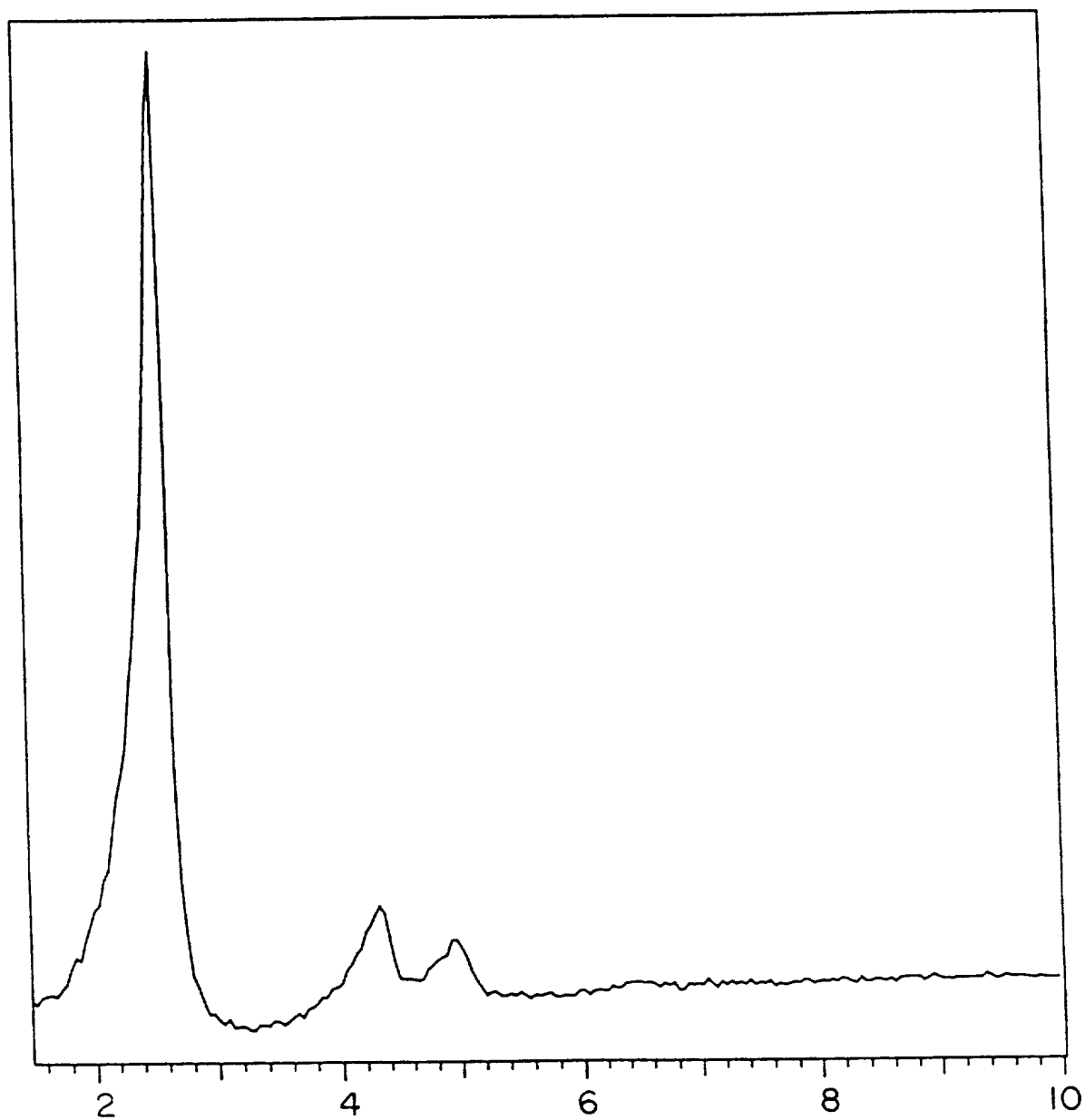


obr. 26

CZ 283517 B6



obr. 27



obr. 28

Konec dokumentu
